



TESIS - TK142541

PENGUKURAN DAN KORELASI KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM
TURNER DIMETHYL CARBONATE + BUTANOL + H₂O PADA
303.15-313.15 K DAN TEKANAN ATMOSFERIK

RIZQY ROMADHONA GINTING

2314201002

DOSEN PEMBIMBING

Prof.Dr.Ir.Gede Wibawa, M.Eng.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016



THESIS - TK142541

MEASUREMENT AND CORRELATION OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR
TERNARY SYSTEM OF DIMETHYL CARBONATE + BUTANOL + H₂O AT
303.15-313.15 K AND ATMOSPHERIC PRESSURE

RIZQY ROMADHONA GINTING

2314201002

ADVISOR

Prof.Dr.Ir.Gede Wibawa, M.Eng.

MASTER PROGRAM
PROCESS TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2016

LEMBAR PENGESAHAN

PENGUKURAN DAN KORELASI KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM TERNER DIMETHYL CARBONATE + BUTANOL + H₂O PADA 303.15-313.15 K DAN TEKANAN ATMOSFERIK

Laporan Thesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Teknik (MT)
di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya (ITS)

Oleh:
Rizqy Romadhona Ginting
NRP. 2314 201 002

Tanggal Ujian : 14 Juli 2016
Periode Wisuda : September 2016

Disetujui oleh:


1. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa., M.Eng. (Pembimbing)

NIP: 1963 01 22 1987 01 1001



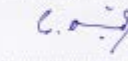
2. Prof. Dr. Ir. Ali Altway, MS. (Penguji I)

NIP: 1951 08 04 1974 12 1001




3. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA. (Penguji II)

NIP: 1958 06 12 1984 03 1003

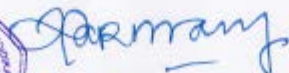


4. Dr. Siti Machmudah, ST, M.Eng. (Penguji III)

NIP: 1973 05 12 1999 03 2001



Direktur Program Pascasarjana



Prof. Ir. Dianhar Manfaat, M.Sc., Ph.D

NIP. 1960 12 02 1987 01 1001

**PENGUKURAN DAN KORELASI KESETIMBANGAN CAIR-
CAIR SISTEM TERNER DIMETHYL CARBONATE + BUTANOL
+ H₂O PADA 303.15 DAN 313.15 K PADA TEKANAN
ATMOSFERIK**

Nama : Rizqy Romadhona Ginting
NRP : 2314 201 002
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M. Eng

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh data kesetimbangan cair-cair sistem terner (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) pada suhu 303.15 dan 313.15 K pada tekanan atmosferik. Peralatan yang digunakan dalam eksperimen ini adalah *equilibrium cell* yang dilengkapi dengan jaket pemanas dan sirkulasi air sebagai medium pemanas yang terhubung dengan *waterbath*. Eksperimen dimulai dengan mempersiapkan larutan dengan komposisi tertentu kemudian dimasukkan ke dalam *equilibrium cell* dan diaduk selama 4 jam lalu didiamkan selama 20 jam pada suhu konstan hingga fase organik dan aqueous terpisah secara sempurna. Sampel dari fase organik dan aqueous kemudian diambil untuk dianalisa menggunakan Shimadzu *Gas Chromatography 2010 Plus*. Penelitian kemudian diulangi untuk komposisi awal yang berbeda agar diperoleh *tie-line* yang terdistribusi secara merata pada *range* komposisi kesetimbangan. Reliabilitas data eksperimen akan diuji menggunakan persamaan Bachman-Brown. Data hasil eksperimen kemudian dikorelasikan menggunakan persamaan koefisien aktifitas *Non-Random Two-Liquid* (NRTL) dan *Universal Quasi-Chemical* (UNIQUAC) untuk masing - masing sistem. Kemudian melakukan prediksi data kesetimbangan menggunakan parameter interaksi biner dari data literatur. Dari hasil penelitian untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) dan (DMC + Isobutanol + H₂O) diperoleh bahwa ketiga sistem termasuk Treybal tipe II sedangkan sistem (DMC + Tert-butanol + H₂O) termasuk Treybal type I. Pada range temperature eksperimen, pengaruh temperature terhadap *phase boundary* cukup signifikan untuk sistem (DMC + Isobutanol + H₂O). Sistem (DMC + 1-butanol + H₂O) menghasilkan RMSD sebesar 0.8 dan 0.9%, sistem (DMC + 2-butanol + H₂O) menghasilkan RMSD sebesar 0.5 dan 0.6%, sistem (DMC + Isobutanol + H₂O) menghasilkan RMSD sebesar 1.5 dan 1.1%, sedangkan sistem (DMC + Tert-butanol + H₂O) menghasilkan RMSD sebesar 1.4 dan 1.3% untuk persamaan NRTL dan UNIQUAC. Prediksi menggunakan parameter biner memberikan nilai RMSD sebesar 5.5, 5.3, 6.4 dan 6.9% untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O).

Kata kunci: aditif gasolin, butanol, dimethyl carbonate, NRTL, UNIQUAC

MEASUREMENT AND CORRELATION OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR TERNARY SYSTEM OF DIMETHYL CARBONATE + BUTANOL + H₂O AT 303.15 AND 313.15 K AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Name : Rizqy Romadhona Ginting
Student Identity Number : 2314 201 002
Supervisor : Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M. Eng

ABSTRACT

The objective of this study was to determine experimentally ternary liquid-liquid equilibria data for (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) and (DMC + Tert-butanol + H₂O) systems at 303.15 and 313.15 K under atmospheric pressure. The main experimental apparatus is equilibrium cell equipped with heating jacket, Polyscience 9102 Temperature Controller with accuracy of ± 0.01 K, ANLY AT-502 temperature display and Autonics RTD Pt100 with temperature measurement accuracy of ± 0.1 K. The experiment was started by adding 30 mL of ternary mixture with known composition into equilibrium cell and stirred for 4 hours at constant temperature. It was then allowed to settle for 20 hours to ensure complete separation of the organic and aqueous phases. The composition of each phase were then analyzed using Shimadzu Gas Chromatography 2010 Plus. The reliability of the experimental data then confirmed using Bachman-Brown correlation. The experimental tie-line data were correlated using NRTL and UNIQUAC models. Binary VLE and LLE parameters from literature will be used to predict the ternary LLE data. The experimental data for (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) and (DMC + Isobutanol + H₂O) system shows that all system exhibit Treybal's Type II, while (DMC + Tert-butanol + H₂O) system exhibit Treybal's Type I ternary phase behavior. In the range of temperature studied, temperature shows significant effect to phase boundary of the (DMC + Isobutanol + H₂O) system. The data correlation for (DMC + 1-butanol + H₂O) system gives RMSD of 0.8 and 0.9 %, (DMC + 2-butanol + H₂O) system gives RMSD value of 0.5 and 0.6 %, (DMC + Isobutanol + H₂O) system gives RMSD value of 1.5 and 1.1%, while (DMC + Tert-butanol + H₂O) system gives RMSD value of 1.4 and 1.3% for NRTL and UNIQUAC model, respectively. Ternary LLE prediction using binary VLE and LLE parameter gives RMSD value of 5.5, 5.3, 6.4 and 6.9% for (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) and (DMC + Tert-butanol + H₂O) systems, respectively.

Keywords: butanol, DMC, gasoline additive, NRTL, UNIQUAC

DAFTAR ISI

LEMBAR PERSETUJUAN	i
ABSTRAK	iii
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	5
1.3 Tujuan Penelitian	6
1.4 Manfaat Penelitian	6
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Tinjauan Penelitian	7
2.2 Dimetil Carbonate (DMC)	8
2.3 Butanol	10
2.4 Keseimbangan Cair-Cair (LLE)	14
2.5 Korelasi Koefisien Aktifitas Fase Cair	17
2.5.1 Persamaan NRTL (Non Random Two Liquid)	17
2.5.2 Persamaan UNIQUAC (UNiversal QUAsi-Chemical)	18
2.6 Perhitungan Deviasi Hasil Eksperimen dan Permodelan	20
2.7 Pengujian Reliabilitas Data Tie-Line	20
2.8 Faktor Non-Randomness	21
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	23
3.1 Peralatan Percobaan	25
3.2 Bahan yang Digunakan	26
3.3 Scope Penelitian	26
3.4 Prosedur Percobaan	27
3.4.1 Eksperimen	27
3.4.2 Analisa Komposisi	27
3.5 Diagram Alir Perhitungan Koefisien Aktivitas dan Fitting Parameter	28
3.6 Perhitungan Ketidakpastian Pengukuran	33
3.6.1 Perhitungan Ketidakpastian Pengukuran Temperatur	33

3.6 Perhitungan Ketidakpastian Pengukuran Tekanan	34
3.6 Perhitungan Ketidakpastian Analisa GC	34
 BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	35
4.1 Validasi Peralatan Eksperimen	35
4.2 Hasil Eksperimen	38
4.3 Korelasi Data Eksperimen.....	48
4.4 Prediksi Data LLE Menggunakan Parameter Biner VLE dan LLE.....	54
BAB 5 KESIMPULAN.....	61
DAFTAR NOTASI	xiii
DAFTAR PUSTAKA	xv
APPENDIKS	A-1

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Properti Dimethyl Carbonate	9
Tabel 2.2 Data Research Octane Number (RON) Beberapa Senyawa	10
Tabel 2.3 Struktur Molekul dan Kegunaan Utama Isomer Butanol	11
Tabel 2.4 Perbandingan Properti Fisik Isomer Butanol.....	12
Tabel 2.5 Rekomendasi Nilai α berdasarkan Sistem	21
Tabel 3.1 Metode Analisa GC untuk semua Sistem	27
Tabel 4.1 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DEC (1) + 1-propanol (2) + H ₂ O (3)	36
Tabel 4.2 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DMC (1) + 1-Butanol (2) + H ₂ O (3)	38
Tabel 4.3 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DMC (1) + 2-Butanol (2) + H ₂ O (3)	39
Tabel 4.4 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DMC (1) + Isobutanol (2) + H ₂ O (3)	40
Tabel 4.5 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DMC (1) + Tert-butanol (2) + H ₂ O (3)	40
Tabel 4.6 Parameter Korelasi Bachman-Brown untuk Data Eksperimen.....	42
Tabel 4.7 Pengaruh Suhu terhadap Phase Boundary Sistem Alkohol + H ₂ O.....	47
Tabel 4.8 Nilai R dan Q untuk Persamaan UNIQUAC	48
Tabel 4.9 Parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk sistem (DMC + 1-butanol + H ₂ O) pada 303.15-313.15 K.....	49
Tabel 4.10 Parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk sistem (DMC + 2- butanol + H ₂ O) pada 303.15-313.15 K.....	49
Tabel 4.11 Parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk system (DMC + Isobutanol + H ₂ O) pada 303.15-313.15 K.....	50
Tabel 4.12 Parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk system (DMC + Tert- butanol + H ₂ O) pada 303.15-313.15 K.....	50
Tabel 4.13 Parameter Biner VLE dan LLE yang digunakan untuk Prediksi Data Ternary Sistem (DMC + 1-butanol + H ₂ O), (DMC + 2-butanol + H ₂ O), (DMC + Isobutanol + H ₂ O) dan (DMC + Tert-butanol + H ₂ O) pada 30.15-313.15 K.....	56
Tabel 4.14 Resume Nilai RMSD untuk semua sistem.....	59

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur Molekul Dimethyl Carbonate (DMC).....	9
Gambar 3.1 Skematis Metode Penelitian.....	24
Gambar 3.2 Peralatan Percobaan	25
Gambar 3.3 Diagram Alir Penelitian	29
Gambar 3.4 Diagram Alir Perhitungan Parameter dengan Persamaan NRTL	30
Gambar 3.5 Diagram Alir Perhitungan Parameter dengan Persamaan UNIQUAC	31
Gambar 3.6 Diagram Alir Perhitungan Komposisi Kesetimbangan.....	32
Gambar 4.1 Grafik LLE sistem terner DEC + 1-Propanol + H ₂ O pada 303.15 K.....	36
Gambar 4.2 Bachman-Brown DEC + 1-Propanol + Water pada 303.15 K.....	37
Gambar 4.3 Korelasi Bachman-Brown Data Eksperimen	41
Gambar 4.4 Kesetimbangan Cair-Cair Sistem DMC + 1-Butanol + H ₂ O	43
Gambar 4.5 Kesetimbangan Cair-Cair Sistem DMC + 2-Butanol + H ₂ O	44
Gambar 4.6 Kesetimbangan Cair-Cair Sistem DMC + Isobutanol + H ₂ O	44
Gambar 4.7 Kesetimbangan Cair-Cair Sistem DMC + Tert-butanol + H ₂ O	45
Gambar 4.8 Pengaruh Temperatur Terhadap Komposisi Kesetimbangan Biner.....	46
Gambar 4.9 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + 1-Butanol + H ₂ O pada 303.15 K ...	50
Gambar 4.10 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + 1-Butanol + H ₂ O pada 313.15 K .	51
Gambar 4.11 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + 2-Butanol + H ₂ O pada 303.15 K .	51
Gambar 4.12 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + 2-Butanol + H ₂ O pada 313.15 K .	52
Gambar 4.13 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + Isobutanol + H ₂ O pada 303.15 K	52
Gambar 4.14 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + Isobutanol + H ₂ O pada 313.15 K	53
Gambar 4.15 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + Tertbutanol + H ₂ O pada 303.15 K	53
Gambar 4.16 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + Tertbutanol + H ₂ O pada 313.15 K	54
Gambar 4.17 Metode Prediksi Sistem Terner LLE	55
Gambar 4.18 Hasil Korelasi menggunakan Parameter Biner untuk sistem DMC + 1-Butanol + H ₂ O	57
Gambar 4.19 Hasil Korelasi menggunakan Parameter Biner untuk sistem DMC + 2-Butanol + H ₂ O	57
Gambar 4.20 Hasil Korelasi menggunakan Parameter Biner untuk sistem DMC + Isobutanol + H ₂ O	58

Gambar 4.21 Hasil Korelasi menggunakan Parameter Biner untuk sistem DMC + Tert-butanol + H ₂ O.....	58
---	----

DAFTAR NOTASI

a_{12}, a_{21}	= Parameter Interaksi Biner NRTL (K)
A	= Koefisien Empiris Campuran Biner
A, B	= Parameter Bachman-Brown
f_i	= Fugasitas komponen murni i
F	= Objective Function
G, g	= Energi Gibbs molar
G^E	= Energi Gibbs excess
l	= Parameter Persamaan UNIQUAC
n	= Jumlah mol
P	= Tekanan absolut
P_i^{sat}	= Tekanan uap jenuh komponen i
q	= Luas permukaan molekular pada persamaan UNIQUAC
R	= Konstanta gas ideal
r	= Volume molekular pada persamaan UNIQUAC
s	= standar deviasi
T	= Temperatur (K)
u	= standar uncertainty
u_{12}, u_{21}	= Parameter Interaksi Biner UNIQUAC
V_i	= Volume molar komponen i (cm^3/mol)
x_i	= Fraksi mol komponenfaseliquida pada kesetimbangan
z	= Fraksi mol <i>overall</i> komponen
Z	= Bilangan Koordinasi Lattice UNIQUAC (10)

Huruf Greek

α	= Parameter <i>Non-randomness</i> NRTL
β	= split fraction
δ	= turunan
γ	= Koefisien aktivitas
μ	= Potensial Kimia
θ	= <i>Area fraction UNIQUAC</i>
ϕ	= Koefisien fugasitas
Σ	= notasi penjumlahan
τ	= Konstanta empiris untuk persamaan NRTL dan UNIQUAC
Δ	= Selisih

Superscript

a,b	= Fase
C	= <i>Combinatorial</i>
cal	= Calculation
E	= Ekses
exp	= Experiment
R	= Residual
I, II	= Fase

Subscript

i = Jumlah Komponen
j = Jumlah Fase
k, l = Jumlah Tie-line

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Penggunaan bahan bakar berbasis energi fosil semakin meningkat seiring dengan berkembangnya aktivitas industri dan transportasi. Hal ini menyebabkan timbulnya permasalahan lingkungan terkait emisi dari polutan partikulat, CO₂, CO, hidrokarbon, NO_x dan SO₂. Penggunaan bahan bakar minyak berbasis energi fosil secara terus menerus sebagai sumber energi utama dunia juga dapat menyebabkan peningkatan konsentrasi CO₂ secara signifikan di atmosfer dan memberikan efek pemanasan global. Penggunaan bahan bakar fosil memberikan kontribusi sebesar 73% terhadap polusi CO₂. Disamping itu bahan bakar berbasis energi fosil merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui sehingga perlu dibatasi penggunaannya (Zhuang dan Hong, 2013).

Bahan bakar cair seperti gasolin adalah jenis bahan bakar yang paling banyak digunakan dalam bidang transportasi. Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk meminimalisir emisi CO₂ kendaraan serta mengurangi penggunaan bahan bakar fosil adalah dengan penambahan zat aditif yang memiliki kandungan oksigen tinggi (*oxygenated compound*) pada bahan bakar cair seperti gasolin (Gouli dkk, 1997).

Oxygenated compound berperan untuk meningkatkan jumlah atom oksigen di dalam bahan bakar sehingga dapat mengoksidasi hidrokarbon dan gas karbon monoksida (CO) untuk menghasilkan pembakaran yang lebih sempurna (Peng dkk, 1996). Hal ini dapat meningkatkan nilai oktan serta mengurangi emisi hasil pembakaran gasolin. *Oxygenated compound* yang banyak digunakan adalah senyawa dari golongan alkohol dan turunan alkohol (eter dan ester), yang dapat dibuat dari bahan-bahan alami sehingga tergolong ramah lingkungan (Kiatkittipong dkk, 2008). Peraturan terkait lingkungan telah menyebabkan perubahan signifikan terhadap standard kualitas bahan bakar cair khususnya gasolin. *Oxygenated compound* harus ditambahkan pada gasolin sebelum di

distribusikan untuk mengurangi polusi serta meningkatkan efisiensi pembakaran (Silva dkk, 2005; Kiatkittipong dkk, 2008).

Sejak tahun 2006 *1,1 –dimethylethyl methyl ether* (MTBE), aditif bahan bakar yang paling banyak digunakan, telah dilarang penggunaannya di USA, Jepang dan negara lainnya karena terbukti menyebabkan polusi pada air tanah dan tidak dapat diuraikan secara alami. Hal ini membuat produsen gasolin dunia dihadapkan pada tantangan untuk tetap menjaga kualitas gasolin agar tetap memenuhi standard baku kualitas produk. Tantangan ini telah mendorong riset secara signifikan terkait aditif untuk bahan bakar dalam beberapa tahun terakhir (Anderson dan Elzinga, 2014).

Etanol adalah pengganti aditif gasolin yang telah banyak diaplikasikan sebagai pengganti MTBE. Namun beberapa penelitian yang dilakukan membuktikan bahwa etanol memiliki beberapa kekurangan sebagai aditif. Etanol memiliki *heating value* yang rendah sehingga dapat mengurangi *heating value* dari campuran gasolin (Kyriakides dkk, 2013). Campuran etanol-gasolin juga terbukti lebih bersifat korosif terhadap mesin dibandingkan penggunaan gasolin murni (Jafari dkk, 2010).

Untuk mengatasi masalah ini butanol dan isomernya (1-butanol, 2-butanol, isobutanol dan tert-butanol) mulai dipertimbangkan sebagai aditif bahan bakar sebagai pengganti etanol. Butanol dapat diproduksi dari bahan alami melalui proses fermentasi (*biobutanol*) sehingga termasuk bahan yang ramah lingkungan. Butanol memiliki beberapa kelebihan bila dibandingkan dengan etanol. Butanol memiliki sifat yang lebih mirip dengan gasolin dibandingkan etanol dan memiliki kelarutan lebih rendah terhadap air dibandingkan dengan etanol, sehingga dapat menghasilkan campuran dengan gasolin yang lebih stabil (Peng dkk, 1996).

Dari penelitian yang dilakukan oleh Okamoto dkk (2015), diketahui bahwa butanol memiliki *Reid vapor pressure* yang lebih rendah (1.3 kPa) dibandingkan metanol (12 kPa), etanol (8 kPa) maupun propanol (2 kPa) pada suhu 20 °C. Varol dkk (2014) menyatakan bahwa penggunaan campuran butanol-gasolin terbukti dapat mengurangi emisi pembakaran lebih efektif dibandingkan metanol dan etanol.

Permasalahan utama dalam penggunaan alkohol sebagai aditif gasolin adalah terbentuknya 2 fase (*phase separation*) pada storage bahan bakar maupun tanki kendaraan. Nasrollahi dkk (2009) membuktikan bahwa campuran metanol/etanol-gasolin pada suhu rendah dapat terpisah menjadi 2 fase. *Phase separation* ini dapat berdampak buruk terhadap efektivitas pembakaran, meningkatkan resiko korosi serta dampak buruk pada lingkungan (Peng dkk, 1996). Terbentuknya 2 fase ini dipengaruhi oleh suhu operasi, jenis alkohol yang digunakan serta komposisi dari campuran bahan bakar dan alkohol. Masalah ini dapat diatasi dengan menambahkan co-aditif dengan kelarutan yang rendah dalam air pada campuran gasolin-alkohol.

Dimethyl carbonate (DMC) adalah zat aditif ideal untuk mengatasi masalah *phase separation* pada campuran gasoline-alkohol karena memiliki kelarutan dalam air yang rendah, kandungan oksigen tinggi, tekanan uap rendah, nilai oktan campuran yang tinggi, serta dapat mengurangi emisi hidrokarbon, CO, NOx, dan partikel lainnya (Pacheco dan Marshall, 1997). DMC memiliki kelarutan yang tinggi dengan gasolin maupun solar sehingga campuran yang dihasilkan dapat lebih stabil (Zhang dkk, 2005). DMC juga dapat menurunkan flash point dan meningkatkan efisiensi pembakaran (Li dkk, 2009). Campuran DMC-gasolin hingga 20% telah terbukti tidak mengganggu kinerja mesin dan dapat mengurangi emisi hasil pembakaran (Rounce dkk, 2010). DMC telah digunakan sebagai aditif tunggal pada bensin dan aditif tambahan pada kombinasi alkohol sederhana seperti metanol, etanol, dan 1-propanol (Tundo dan Selva, 2002).

Dalam sistem distribusi gasolin komersial selalu mengandung air, baik pada sistem transportasi maupun karena kelembaban udara saat proses penyimpanan. Maka, semua sistem campuran alkohol dan DMC sebagai aditif gasolin selalu mengandung air untuk dapat merepresentasikan kondisi aktual (Peng dkk, 1996). Sehingga sistem yang mengandung DMC + Butanol (1-butanol, 2-butanol, isobutanol dan tert-butanol) + H₂O menjadi topik yang menarik untuk diteliti demi pengembangan bahan bakar ramah lingkungan di Indonesia.

Beberapa penelitian terdahulu telah dilakukan untuk sistem terner yang mengandung alkohol, DMC dan air. Torre dkk (2006) melakukan penelitian

Kesetimbangan Cair-Cair sistem terner DMC + Metanol + H₂O pada berbagai suhu. Chen dkk (2011) melakukan penelitian untuk sistem terner DMC + 1-butanol + H₂O pada suhu 298.15 K. Hwang dkk (2012) melakukan pengukuran kesetimbangan cair-cair sistem terner DMC + (etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol atau 2-butanol) + H₂O pada 298.15 K. Zeng dkk (2013) melakukan pengukuran Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner DMC + 1-propanol + H₂O pada berbagai suhu.

Dari penelitian terdahulu dapat dilihat bahwa pengukuran kesetimbangan cair-cair sistem terner (DMC + 1-butanol + H₂O) dan (DMC + 2-butanol + H₂O) sudah pernah dilakukan sebelumnya, namun hanya pada suhu 298.15 K. Sebagai negara dengan iklim tropis, dimana suhu rata-ratanya berkisar antara 303.15-313.15 K maka data LLE pada suhu 298.15 K akan sulit untuk diaplikasikan. Sedangkan untuk pengukuran kesetimbangan cair-cair pada sistem terner (DMC + isobutanol + H₂O) dan (DMC + tert-butanol + H₂O) belum pernah dilakukan sebelumnya.

1.2. Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian diatas, dijelaskan bahwa campuran butanol dan DMC dapat digunakan sebagai aditif ramah lingkungan untuk gasolin. Dalam mendesain campuran bahan bakar gasolin dengan aditif butanol dan DMC diperlukan data kesetimbangan cair-cair (LLE) yang akurat untuk dapat memahami perilaku dan sifat thermodinamika dari campuran tersebut. Beberapa penelitian terdahulu telah dilakukan untuk sistem terner yang mengandung alkohol, DMC dan air. Torre dkk (2006) melakukan penelitian Kesetimbangan Cair-Cair sistem terner DMC + Metanol + H₂O pada berbagai suhu. Chen dkk (2011) melakukan penelitian untuk sistem terner DMC + 1-butanol + H₂O pada suhu 298.15 K. Hwang dkk (2012) melakukan pengukuran kesetimbangan cair-cair sistem terner DMC + (etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol atau 2-butanol) + H₂O pada 298.15 K. Zeng dkk (2013) melakukan pengukuran Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner DMC + 1-propanol + H₂O pada berbagai suhu.

Dari penelitian terdahulu dapat dilihat bahwa pengukuran kesetimbangan cair-cair sistem terner (DMC + 1-butanol + H₂O) dan (DMC + 2-butanol + H₂O) sudah pernah dilakukan sebelumnya, namun hanya pada suhu 298.15 K. Sebagai negara dengan iklim tropis, dimana suhu rata-ratanya berkisar antara 303.15-313.15 K maka data LLE pada suhu 298.15 K akan sulit untuk diaplikasikan. Sedangkan untuk pengukuran kesetimbangan cair-cair pada sistem terner (DMC + isobutanol + H₂O) dan (DMC + tert-butanol + H₂O) belum pernah dilakukan sebelumnya.

Untuk itu pengukuran kesetimbangan cair-cair yang akurat untuk sistem terner (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + isobutanol + H₂O) dan (DMC + tert-butanol + H₂O) pada 303.15 dan 313.15 K pada tekanan atmosferik perlu dilakukan. Diharapkan dengan ketersediaan data ini dapat menjadi dasar perancangan pencampuran bahan bakar dengan performa bagus dan ramah lingkungan.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh data kesetimbangan cair-cair (LLE) sistem terner (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + isobutanol + H₂O) dan (DMC + tert-butanol + H₂O) pada 303.15 dan 313.15 K pada tekanan atmosferik. Data eksperimen yang diperoleh kemudian dikorelasikan dengan menggunakan persamaan Non-Random Two-Liquid (NRTL) dan Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC). Serta melakukan observasi performa prediksi data sistem terner LLE menggunakan parameter biner kesetimbangan uap-cair (VLE) dan kesetimbangan cair-cair (LLE).

1.4. Manfaat Penelitian

Data kesetimbangan cair-cair yang didapatkan dari penelitian ini dapat digunakan sebagai sebagai salah satu basis dalam pengembangan blending bahan bakar alternatif ramah lingkungan di Indonesia.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tinjauan Penelitian

Berikut ini adalah penelitian yang telah dilakukan berkaitan dengan sistem DMC dan alkohol sebagai aditif gasolin baik secara eksperimen maupun simulasi :

Peng dkk (1996), melakukan eksperimen untuk mengukur kelarutan H_2O dalam blending gasolin dan *oxygenate* (metanol, etanol, 2-propanol, tert-butanol, 1-butanol dan MTBE). Hasil eskperimen kemudian dikorelasikan menggunakan model persamaan UNIQUAC. Diperoleh kesimpulan bahwa kelarutan air dalam campuran MTBE dan alkohol berkurang dengan bertambahnya rantai karbon. Dimana penggunaan 1-butanol dan tert-butanol sebagai blending gasolin terbukti lebih baik dalam menghindari terjadinya *phase separation* dibandingkan dengan penggunaan metanol dan etanol.

Torre dkk (2006), melakukan eksperimen tentang pengukuran kesetimbangan cair-cair sistem terner untuk campuran dimethyl carbonate (DMC) + metanol + air pada suhu 283.15 - 333.15 K pada tekanan atmosferik. Hasil eksperimen kemudian dikorelasikan dengan model persamaan NRTL dan UNIQUAC, sedangkan kehandalan data eksperimen diuji menggunakan persamaan Othmer-Tobias. Persamaan NRTL dan UNIQUAC terbukti dapat merepresentasikan dengan baik untuk sistem ini. Kemudian parameter UNIQUAC yang diperoleh digunakan untuk memprediksi data kesetimbangan uap-cair (VLE) isobar untuk sistem DMC- H_2O . Setelah dibandingkan dengan data literatur, diperoleh bahwa prediksi yang dilakukan menggunakan data LLE mampu memprediksi VLE isobar untuk sistem DMC- H_2O dengan baik.

Chen dkk (2011), melakukan eksperimen pengukuran kesetimbangan cair-cair sistem terner dan *quaternary* dialkyl carbonates + 1-butanol + hexane + H_2O pada suhu 298.15 K pada tekanan atmosferik. Hasil eksperimen kemudian dikorelasikan dengan menggunakan model persamaan extended UNIQUAC dan

modified UNIQUAC. Diperoleh bahwa penggunaan model persamaan extended dan modified UNIQUAC menghasilkan nilai RMSD yang lebih kecil dibandingkan penggunaan model UNIQUAC standard.

Hwang dkk (2012), melakukan eksperimen pengukuran kesetimbangan cair-cair untuk sistem terner dimethyl carbonate (DMC) + alkohol C_1-C_4 + air pada 298.15 K dan tekanan atmosferik. Keandalan data eksperimen diuji menggunakan korelasi Bachman-Brown. Hasil eksperimen kemudian dikorelasikan dengan model persamaan NRTL dan UNIQUAC. Diperoleh bahwa persamaan NRTL dan UNIQUAC dapat merepresentasikan sistem ini dengan baik.

Zeng dkk (2013), melakukan eksperimen pengukuran kesetimbangan cair-cair sistem terner dari campuran dimethyl carbonate (DMC) /diethyl carbonate (DEC) + 1-propanol + air pada beberapa temperatur. Hasil eksperimen kemudian dikorelasikan dengan model persamaan modified UNIQUAC dan extended UNIQUAC. Diperoleh bahwa penggunaan model persamaan extended dan modified UNIQUAC menghasilkan nilai RMSD yang lebih kecil dibandingkan penggunaan model UNIQUAC standard.

Varol dkk (2014), melakukan eksperimen untuk mengukur emisi hasil pembakaran pada SI Engine untuk campuran gasolin dan *oxygenates* (metanol, etanol dan n-butanol). Diperoleh kesimpulan bahwa penggunaan n-butanol sebagai bahan campuran gasolin lebih efektif dalam menurunkan emisi hasil pembakaran pada SI engine dibandingkan dengan penggunaan metanol dan etanol.

2.2. Dimethyl Carbonate (DMC)

Dimethyl Carbonate (DMC) termasuk sebagai *green chemical*, karena memiliki karakteristik tidak beracun, ramah lingkungan dan bisa terurai (*biodegradable*). DMC diklasifikasikan sebagai bahan yang mudah terbakar, memiliki rasa seperti methanol, tidak punya efek iritasi dan mutagenic baik melalui kontak dengan kulit maupun pada saluran pernapasan. DMC memiliki

kereaktifan kimia yang dapat diatur sesuai dengan kondisi reaksi. Struktur molekul DMC dapat dilihat pada gambar 2.1 (Tundo dan Selva, 2002).



Gambar 2.1 Struktur Molekul Dimethyl Carbonate (DMC)

DMC dalam skala industri dapat di produksi dengan beberapa metode antara lain: (1) Reaksi antara phosgene dengan metanol; (2) Reaksi carbon monoxide dengan metanol dan oksigen (*oxidative carbonylation*); (3) Reaksi ethylene oxide dengan CO₂ membentuk ethylene carbonate kemudian diikuti dengan pertukaran ester dengan metanol; (4) Reaksi langsung antara carbon dioxide dan metanol (Choi dkk, 2008). DMC banyak digunakan sebagai *methylation* dan *carbonylation* agent menggantikan *methyl halides* dan *phosgene*. DMC juga digunakan sebagai zat elektrolit untuk baterai lithium dan solvent dalam berbagai industri. DMC telah diaplikasikan sebagai pengganti toluene, xylene, ethyl acetate, butyl acetate, acetone atau butanone untuk memproduksi *environmental coating*, perekat dan tinta percetakan (Hwang dkk, 2012).

Akhir-akhir ini DMC menarik perhatian untuk digunakan sebagai aditif bahan bakar karena memiliki kandungan oksigen yang tinggi. Selain itu DMC juga memiliki kandungan oksigen 3 kali lebih besar dibandingkan MTBE sehingga mampu mereduksi emisi hidrokarbon dan CO lebih banyak daripada MTBE (Pacheco dan Marshall, 1997). Properti DMC tersedia pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Properti Dimethyl Carbonate (DMC) (Lewis, 1997)

Berat molekul	90.08 gr/gmol
Rumus molekul	(CH ₃ O) ₂ CO
Titik leleh	4 °C
Titik didih	90 °C
Densitas	1.073 g/ml pada 25°C
Kelarutan	139 g/L pada 25°C (dalam air)


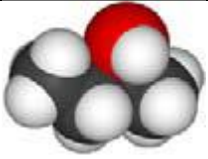

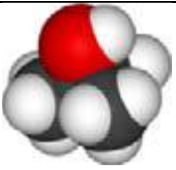
2.3. Butanol

Butanol merupakan gugus alkohol yang memiliki 4 rantai hidrokarbon (C_4). Butanol memiliki 4 senyawa karbon yang dapat membentuk rantai lurus maupun rantai percabangan. Perbedaan tersebut menghasilkan 4 isomer berdasarkan letak gugus $-OH$ dan struktur rantai karbonnya. Isomer butanol ini memiliki sifat kimia maupun fisika yang berbeda, salah satunya adalah *Research Octane Number* (RON), sebuah parameter penting bagi bahan bakar cair yang digunakan untuk menyatakan resistivitas bahan bakar terhadap *knocking* pada proses pembakaran di mesin. Nilai RON untuk isomer butanol dan beberapa senyawa lainnya dapat dilihat pada Tabel 2.2. Struktur molekul dan kegunaan utama senyawa butanol dan isomernya ditunjukkan dalam Tabel 2.3,

Tabel 2.2 Data Research Octane Number (RON) Beberapa Senyawa
(Advance Motor Fuels, 2011)

Senyawa	Research Octane Number (RON)
DMC	106
1-butanol	96
2-butanol	101
Isobutanol	113
Tert-butanol	105

Tabel 2.3 Struktur Molekul dan Kegunaan Utama Isomer Butanol (Lewis, 1997)

Isomer Butanol	Struktur Molekul (<i>sketch map</i>)	Kegunaan Utama
1-Butanol		Solven – <i>paints, resins, dyes</i> , dan sebagainya <i>Plasticizers</i> – meningkatkan proses pembuatan material plastik <i>Chemical intermediate</i> – butyl esters atau butyl ethers, dan sebagainya Kosmetik – meliputi <i>eye makeup</i> , lipstick, dan sebagainya
2-Butanol		Solven <i>Chemical intermediate</i> – untuk butanone, dan sebagainya <i>Industrial cleaners</i> – bahan penghilang warna Parfum dan zat pengharum buatan
Iso-Butanol		Solven dan bahan tambahan dalam pengecatan Zat <i>additive</i> untuk gasoline <i>Industrial cleaners</i> – bahan penghilang warna Bahan pembuatan tinta
Tert-Butanol		Solven Denaturan pada etanol <i>Industrial cleaners</i> – bahan penghilang warna <i>Intermediate</i> pada MTBE, ETBE, TBHP, dan sebagainya.

1-butanol, atau yang lebih sering dikenal sebagai n-butanol, memiliki struktur rantai-lurus dengan gugus –OH berada pada rantai karbon utamanya, 2-butanol, atau yang biasa disebut dengan sec-butanol, merupakan butanol dengan rantai-lurus namun gugus –OH terletak pada rantai karbon bagian dalam. Isobutanol merupakan isomer butanol yang memiliki rantai cabang dengan gugus –OH berada pada rantai utama dan tert-butanol, sama hal-nya dengan isobutanol namun gugus –OH berada pada rantai cabang. Perbedaan struktur butanol dan isomernya memberikan pengaruh pada *physical properties*, yang dirangkum pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Perbandingan Properti Fisik Isomer Butanol (Lewis, 1997; Advance Motor Fuels, 2011)

	1-butanol	2-butanol	Iso-butanol	Tert-butanol
Densitas (kg/m ³)	809.8	806.3	801.8	788.7
<i>Research octane number</i>	96	101	113	105
<i>Motor octane number</i>	78	32	94	89
Titik didih (°C)	117.7	99.5	108	82.4
Entalpi penguapan (kJ/kg)	582	551	566	527
Temperatur <i>self-ignition</i> (°C)	343	406.1	415.6	477.8
Batas titik bakar vol. %	1.4-11.2	1.7-9.8	1.2-10.9	2.4-8
Viskositas (mPa.s) pada 25°C	2.544	3.096	4.312	-

Butanol dari bahan alami (*Biobutanol*), dapat di produksi secara massal menggunakan bahan baku biomassa yang melimpah di Indonesia sehingga tidak mengganggu kestabilan pangan. Butanol memiliki banyak kelebihan dibandingkan etanol bila digunakan sebaga aditif bahan bakar, diantaranya sebagai berikut:

- (1) *Higher heating value*, pada umumnya nilai bakar pada alkohol meningkat seiring dengan peningkatan nilai atom karbon. Butanol memiliki 4-gugus karbon, dua kali lipat dibandingkan dengan etanol dan mengandung energi 25% lebih banyak. Karena itu, konsumsi bahan bakar akan berkurang pada jarak tempuh yang sama (Kyriakides dkk, 2013)

- (2) *Lower volatility*, kemampuan penguapan alkohol akan berkurang seiring dengan kenaikan jumlah atom karbon. Hal ini berarti Butanol akan mengurangi kecenderungan pengaratn dan masalah *vapor-lock* pada pencampuran dengan gasoline yang sering terjadi selama musim panas dan dingin.
- (3) *Less ignition problem*, karena panas penguapan butanol lebih rendah daripada etanol, maka peralatan yang dijalankan dengan menggunakan butanol akan lebih beroperasi lebih baik dibandingkan dengan etanol pada musim dingin.
- (4) *Intersolubility*, molekul alkohol terdiri atas gugus *alkyl* dan *hydroxyl*, semakin banyak gugus karbon yang terkandung dalam alkohol, akan semakin mudah pula alkohol tersebut bercampur dengan bahan bakar diesel (Peng dkk, 1996).
- (5) *Stability*, kelarutan alkohol dalam air akan berkurang seiring dengan bertambahnya panjang rantai karbon. Sehingga penggunaan butanol dapat mengurangi resiko *phase separation* pada campuran gasoline bila dibandingkan dengan etanol (Peng dkk, 1996).
- (6) *Safety Concern*, butanol memiliki tekanan uap rendah dan *flash-point* tinggi, karakteristik tersebut membuat butanol menjadi bahan bakar yang aman digunakan pada temperatur tinggi (Okamoto dkk, 2015).
- (7) *Easier distribution*, butanol memiliki kandungan air dan tingkat korosi yang rendah dibandingkan dengan etanol. Hal ini menyebabkan transportasi butanol menjadi lebih mudah, dapat menggunakan sistem perpipaan, lain halnya dengan etanol yang harus menggunakan *barge* ataupun truk. Dalam pencampuran dengan diesel maupun gasoline, butanol lebih mudah dipisahkan dari *base-fuel* dibandingkan dengan etanol jika ada pencampuran dengan air didalamnya (Jin dkk, 2011).

2.4. Keseimbangan Cair-Cair (LLE)

Sejumlah proses pemisahan yang penting dalam industri seperti absorpsi, ekstraksi, dan distilasi merupakan proses kontak dua fase. Bila fase-fase tersebut tidak berada dalam keseimbangan maka akan terjadi transfer massa antar fase. Laju transfer masing-masing komponen tergantung dari *driving force*, dalam hal ini adalah besarnya penyimpangan sistem dari suatu keseimbangan. Dengan demikian penentuan laju transfer massa memerlukan data keseimbangan dari sistem tersebut. Keseimbangan merupakan kondisi di mana secara makroskopis tidak ada perubahan property sistem terhadap waktu (Poling dkk, 2001).

Keseimbangan termodinamika merupakan terdistribusinya komponen dalam semua fase pada harga potensial kimia (μ) tertentu sehingga terjadi kesamaan potensial kimia masing-masing komponen dalam semua fase yang berada dalam keseimbangan. Untuk sistem yang membentuk dua fase, misalkan fase *a* dan fase *b*, maka harus memenuhi 3 kriteria keseimbangan termodinamika, yaitu:

$$\text{Kriteria I} : T^a = T^b \quad (2.1)$$

$$\text{Kriteria II} : P^a = P^b \quad (2.2)$$

$$\text{Kriteria III} : \mu^a = \mu^b, i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.3)$$

Beberapa larutan memiliki sifat terlarut sebagian dan beberapa lainnya tidak saling larut. Fenomena larutan yang terlarut sebagian diamati tidak hanya pada sistem campuran biner saja tetapi pada campuran terner bahkan lebih. Fenomena larutan yang terlarut sebagian dikenal juga sebagai pemisahan fase. Kriteria termodinamika yang mengindikasikan pemisahan fase dipahami dengan baik terlepas dari jumlah komponen, tetapi kebanyakan masih terbatas pada sistem biner saja. Analisis kestabilan pada sistem biner menjelaskan bahwa pemisahan fase terjadi ketika:

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} \right) + \left(\frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (2.4)$$

Dimana G^E adalah *molar excess Gibbs energy* dari campuran biner. Untuk mengilustrasikan persamaan (2.1) dengan mempertimbangkan kasus yang paling sederhana, maka:

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (2.5)$$

A adalah koefisien empirik karakteristik campuran biner. Dengan mensubstitusi persamaan 2 ke persamaan 1, didapatkan kesimpulan bahwa pemisahan fase terjadi ketika:

$$A > 2RT \quad (2.6)$$

Dengan kata lain apabila $A < 2RT$ maka dua komponen tersebut merupakan campuran yang saling larut, dan hanya terbentuk satu fase. Sedangkan apabila $A > 2RT$ maka terbentuk dua fase karena dua komponen tersebut merupakan campuran yang terlarut sebagian (Poling dkk, 2001).

Perhitungan kesetimbangan fase pada dasarnya bertujuan untuk menentukan komposisi setiap komponen dalam fase-fase kesetimbangan. Seperti yang telah dinyatakan di atas, pada kondisi kesetimbangan harga ΔG sistem mencapai minimum. Dalam perhitungan, kondisi ΔG lebih mudah dinyatakan dalam bentuk tak berdimensi, $(\Delta G/RT)$ karena bisa dihubungkan langsung dengan besaran tak berdimensi energy gibbs eksess, (G^E/RT) menurut hubungan:

$$G^E = \Delta G - RT \sum x_i \ln x_i \quad (2.7)$$

dibagi dengan RT,

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \left(\frac{G^E}{RT}\right) + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 \quad (\text{untuk sistem biner}) \quad (2.8)$$

turunan pertama,

$$\frac{d(\Delta G/RT)}{dx_1} = \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} + \ln x_1 - \ln x_2 \quad (2.9)$$

turunan kedua,

$$\frac{d(\Delta G/RT)}{dx_1^2} = \frac{d(G^E/RT)}{dx_1^2} + \frac{1}{x_1x_2} > 0 \quad (2.10)$$

kemudian, kestabilan akan tercapai dengan kriteria sebagai berikut:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1^2} > -\frac{1}{x_1x_2} \quad (2.11)$$

Sedangkan untuk system terner, (G^E/RT) dirumuskan sebagai berikut:

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \left(\frac{G^E}{RT}\right) + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3 \quad (2.12)$$

turunan pertama,

$$\frac{d(\Delta G/RT)}{dx_1} = \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} + \ln x_1 - \ln x_2 - \ln x_3 \quad (2.13)$$

turunan kedua,

$$\frac{d(\Delta G/RT)}{dx_1^2} = \frac{d(G^E/RT)}{dx_1^2} + \frac{1+x_1}{x_2x_3} > 0 \quad (2.14)$$

dimana kestabilan akan tercapai dengan kriteria sebagai berikut:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1^2} > -\frac{1+x_1}{x_2x_3} \quad (2.15)$$

Suku $(\Delta G/RT)$ memiliki hubungan secara langsung dengan temperatur, komposisi, dan koefisien aktivitas. Ekspresi yang menghubungkan $(\Delta G/RT)$ dengan komposisi kesetimbangan khususnya LLE dapat dirumuskan dalam berbagai model persamaan antara lain NRTL dan UNIQUAC, yang masing-masing mempunyai parameter sendiri. Kedua model persamaan tersebut dapat diaplikasikan untuk sistem biner, terner, atau yang lebih tinggi.

$$(\gamma_1x_1)^a = (\gamma_1x_1)^b(\gamma_2x_2)^a = (\gamma_2x_2)^b(\gamma_3x_3)^a = (\gamma_3x_3)^b \quad (2.12)$$

Kesetimbangan cair-cair (LLE) jauh lebih peka terhadap perubahan kecil koefisien aktivitas daripada kesetimbangan uap-cair (VLE) karena pada kesetimbangan cair-cair, koefisien aktivitas dominan. Ketidaktepatan kecil pada koefisien aktivitas akan menimbulkan kesalahan besar. Pengaruh perubahan temperatur dalam rentang kecil pada LLE dapat diabaikan. Sedangkan pada VLE, pengaruh temperatur sangat besar. Faktor tekanan memiliki pengaruh yang sangat kecil pada LLE dalam kondisi moderat. (Smith, 2001).

2.5. Korelasi Koefisien Aktifitas Fase Cair

2.5.1 Persamaan NRTL (Non-Random Two Liquid)

Persamaan NRTL dikemukakan oleh Renon dan Prauznitz (1968). Persamaan NRTL diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh wilson. Persamaan NRTL ini dapat digunakan untuk sistem yang larut sebagian maupun untuk sistem yang larut sempurna. Persamaan ini dapat dipakai secara luas dalam VLE, LLE, dan VLLE untuk berbagai jenis zat, misalnya campuran hidrokarbon jenuh dan spesies polar, campuran senyawa non-polar, campuran spesies non-polar dan polar, campuran air dan species polar, dan campuran alkohol dengan campuran spesies non-polar. Untuk sistem non-ideal yang moderat (penyimpangannya sedang), persamaan ini tidak lebih baik dari persamaan Van Laar dan persamaan margules. Tetapi untuk campuran non-ideal atau untuk larutan yang larut sebagian, persamaan ini dapat diwakili dengan data eksperimen secara cukup baik. Persamaan tersebut dinyatakan untuk sistem multikomponen sebagai berikut :

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad i,j,k = 1,2,3, \dots, N \quad (2.13)$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{T} \quad (2.14)$$

$$\text{dimana } g_{ii} = g_{jj} = g_{kk} = 0$$

$$G_{ij} = \exp(-a_{ij} \tau_{ij}) \quad (2.15)$$

$$a_{ji} = a_{ij} \quad (2.16)$$

Koefisien aktifitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_i x_i \tau_{ij} G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (2.17)$$

Pengalaman menunjukan bahwa Persamaan model NRTL ini memiliki keandalan yang konsisten dibanding Van Laar dan Margules dalam arti persamaan ini biasanya dapat menangani keadaan-keadaan yang sangat tidak ideal, hanya dengan dua atau tiga parameter yang dapat disesuaikan, persamaan NRTL juga sesuai untuk sistem multikomponen.

2.5.2 Persamaan UNIQUAC (UNIversal QUasi Chemical)

Persamaan UNIQUAC dikemukakan oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan UNIQUAC dapat diaplikasikan untuk campuran liquid non-elektrolit yang mengandung fluida polar atau non-polar seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehyd, asam organik dan air termasuk campuran larut sebagian. Persamaan tersebut dipisahkan menjadi dua bagian yaitu bagian kombinatorial yang terdiri dari parameter komponen murni saja untuk menghitung perbedaan bentuk dan ukuran molekul, serta bagian residual yang menggabungkan dua parameter biner tiap pasang molekul untuk menghitung interaksi molekul.

$$g = g^c + g^R \quad (2.18)$$

Untuk sistem multikomponen :

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad \text{dimana } z = 10 \text{ (ditetapkan)} \quad (2.19)$$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad i, j, k = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.20)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.21)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.22)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT}\right) \text{ dimana } u_{ii} = u_{jj} = u_{kk} = 0 \quad (2.23)$$

$$u_{ji} = u_{ij} \quad (2.24)$$

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.25)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.26)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j}\right) \quad (2.27)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.28)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.29)$$

$$s_i = \sum_l x_l l_{li} \quad (2.30)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.31)$$

Model UNIQUAC dapat diterapkan untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair sistem multi komponen dengan parameter energi interaksi sistem biner. Keuntungan menggunakan persamaan UNIQUAC adalah :

- Hanya mempunyai dua parameter yang dapat disesuaikan.
- Mempunyai ketergantungan yang lebih kecil terhadap suhu.
- Dapat diterapkan pada larutan dengan molekul-molekul yang besar atau kecil sebab variabel konsentrasi primer merupakan fraksi permukaan dan bukan fraksi mol.

2.6. Perhitungan Deviasi antara Hasil Eksperimen dan Permodelan

Untuk mengetahui deviasi antara hasil eksperimen dengan hasil prediksi digunakan metode *Root Mean Square Deviation* (RMSD). Perhitungan %RMSD menggunakan persamaan berikut (Novak dkk, 1987).

$$OF = \sum_k \sum_i \sum_j (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal})^2 \quad (2.32)$$

$$RMSD = \left[\sum_k \sum_i \sum_j (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal})^2 / 6n \right]^{0.5} \times 100\% \quad (2.33)$$

dimana x_{ijk}^{exp} and x_{ijk}^{cal} adalah fraksi mol data eksperimen dan hasil perhitungan. *Subscript* i = 1-3 adalah jumlah komponen, j = I-II adalah fase organic dan aqueous, serta k = 1-n adalah jumlah tie-line.

2.7. Pengujian Reliabilitas Data Tie-Line

Reliabilitas data hasil eksperimen kesetimbangan cair-cair (LLE) dapat diuji dengan cara tes konsistensi data tie-line menggunakan persamaan empiris yang diturunkan dari hukum distribusi Nernst. Tahapan ini dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai jenis korelasi. Namun, jenis korelasi yang paling banyak digunakan adalah korelasi Bachman-Brown.

Brown (1946) memodifikasi persamaan yang diajukan oleh Bachman (1940) untuk menghasilkan korelasi Bachman-Brown. Persamaan digunakan untuk memastikan reliabilitas dari data eksperimen. Korelasi ini menghasilkan regresi R-Squared (RSQ) yang memberikan gambaran dari data eksperimen dengan plot data x_1^I/x_3^{II} vs x_1^I

$$\frac{x_1^I}{x_3^{II}} = AX_1^I + B \quad (2.34)$$

dimana A dan B adalah parameter Bachman-Brown sedangkan x_1^I adalah fraksi mol dari DMC di fase organik dan x_3^{II} adalah fraksi mol air di fase aqueous.

2.8. Faktor Non-Randomness

Konstanta keteraturan α (*nonrandomness*) adalah suatu bilangan yang menyatakan keteraturan interaksi antara molekul dalam suatu campuran pada persamaan NRTL (Non-Random Two Liquids). Pemilihan nilai α yang tepat dapat menghasilkan korelasi yang akurat menggunakan persamaan NRTL untuk berbagai jenis campuran. Renon dan Prausnitz (1968) melakukan pengujian nilai α yang sesuai untuk berbagai macam sistem dengan cara membandingkan hasil perhitungan menggunakan persamaan NRTL dengan data eksperimen. Nilai α yang direkomendasikan untuk berbagai macam sistem dapat dilihat pada tabel 2.5.

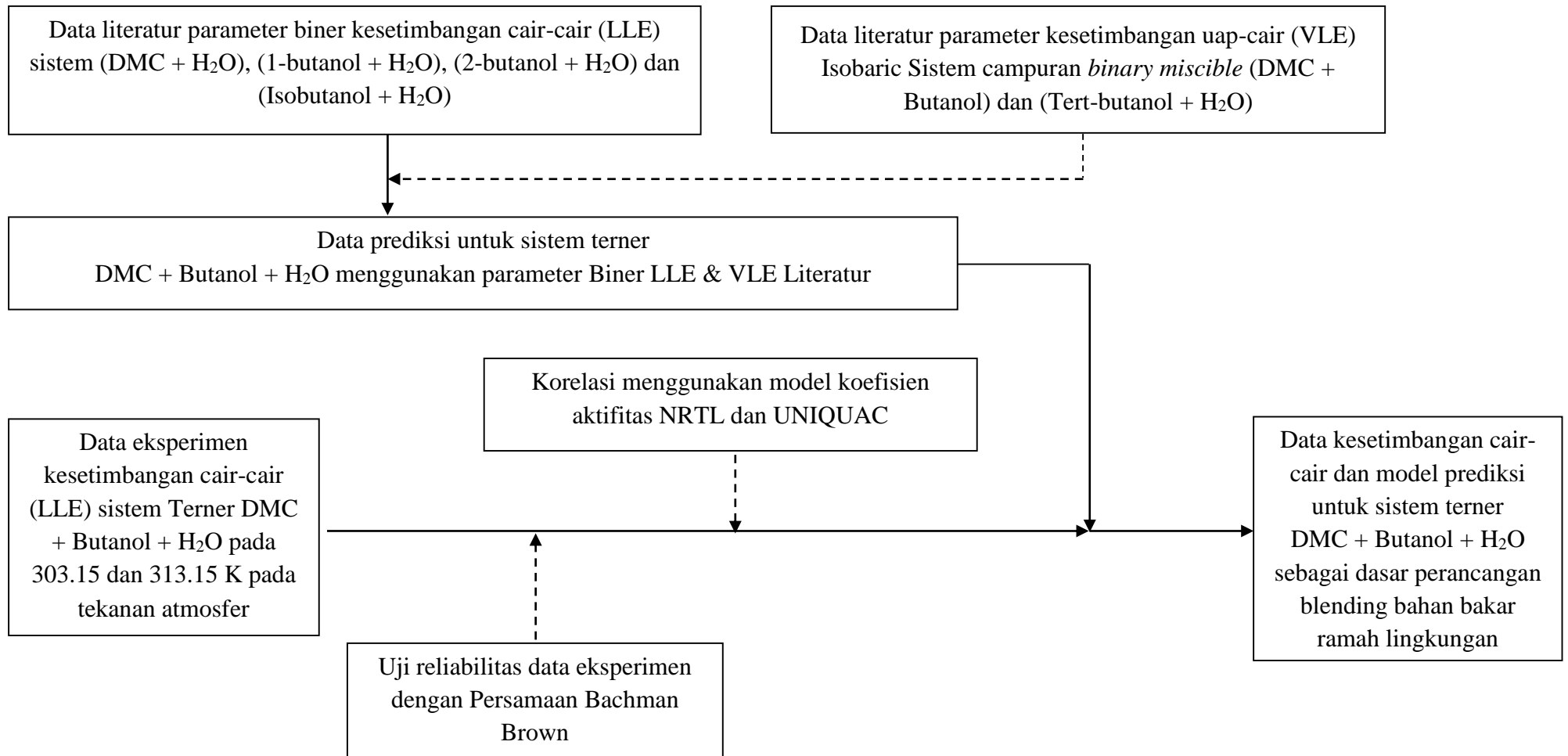
Tabel 2.5. Rekomendasi Nilai α berdasarkan Sistem (Renon dan Prausnitz, 1968)

Sistem	α
Pasangan hidrokarbon jenuh dengan senyawa polar non-associated; Sistem dengan penyimpangan yang besar terhadap kondisi ideal. Paling cocok digunakan untuk campuran cair-cair tidak larut sempurna (LLE). Ex: hexane + acetone dan isooctane + nitroethane.	0.20
Pasangan senyawa non-polar; pasangan senyawa non-polar dengan senyawa polar non-associated. Dimana penyimpangan terhadap kondisi ideal relative kecil. Banyak digunakan untuk sistem kesetimbangan uap-cair (VLE). Ex: hidrokarbon + CCl ₄ , benzene + acetone, acetone + methyl acetate.	0.30
Pasangan hidrokarbon jenuh dan perfluorocarbons. Ex: hexane + perfluoro-hexane.	0.40
Pasangan senyawa non-polar dengan senyawa bersifat self-associated kuat; Pasangan senyawa Polar. Ex: Alkohol + CCl ₄ , acetonitrile + nitromethane.	0.47

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

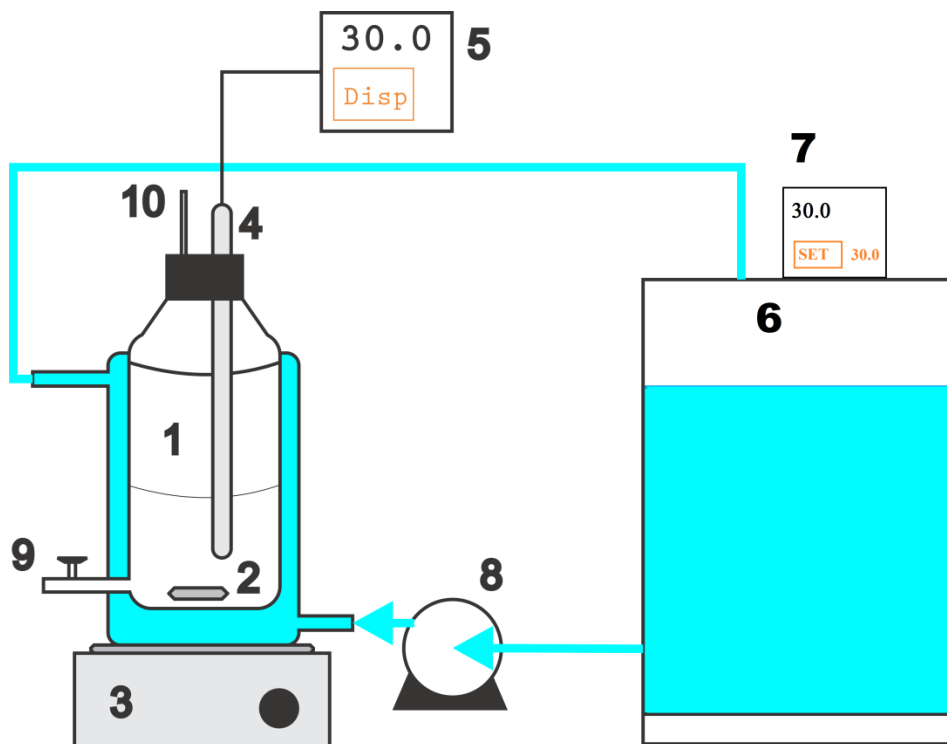
Penelitian ini dilakukan untuk memperoleh data kesetimbangan cair-cair (LLE) yang akurat untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O). Secara garis besar penelitian ini dilakukan melalui eksperimen untuk mendapatkan komposisi kesetimbangan cair-cair di fase organik dan fase aqueous. Selanjutnya komposisi sample di fase organik dan fase aqueous hasil eksperimen tersebut dianalisa dengan menggunakan Gas Chromatography (GC) Shimadzu 2010 Plus. Prosedur validasi peralatan eksperimen secara detail dapat dilihat pada sub bab 4.1. Hasil eksperimen dapat dilihat pada Tabel 4.2-4.5 sedangkan plot diagram ternary disajikan pada Gambar 4.4-4.7. Detail analisis pengaruh temperatur terhadap *phase boundary* dan pengaruh posisi rantai karbon terhadap komposisi kesetimbangan dapat dilihat pada sub bab 4.2. Reliabilitas data eksperimen kemudian diuji menggunakan korelasi Bachman-Brown yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 4.3 dan Tabel 4.6. Langkah selanjutnya adalah mengkorelasikan komposisi kesetimbangan menggunakan model koefisien aktivitas NRTL dan UNIQUAC. Detail prosedur dan hasil korelasi disajikan pada sub bab 4.3. Kemudian melakukan prediksi sistem ternary LLE menggunakan parameter interaksi biner dari data literatur kesetimbangan uap-cair (VLE) dan LLE. Detail metode dan hasil prediksi dapat dilihat pada sub bab 4.4. Skematis metode penelitian secara detail dapat dilihat pada Gambar 3.1 berikut ini.



Gambar 3.1 Skematis Metode Penelitian

3.1.Peralatan Eksperimen

Eksperimen ini menggunakan peralatan yang dikembangkan di Laboratorium Termodinamika, terdiri dari *equilibrium cell* yang dilengkapi dengan jaket pemanas untuk menjaga suhu agar tetap konstan serta magnetik stirrer untuk membuat larutan teraduk sempurna. Gambar 3.2 menunjukkan rangkaian peralatan percobaan yang terdiri dari *equilibrium cell* yang dilengkapi dengan Polyscience 9102 *Temperature Controller* dengan akurasi ± 0.01 K, serta Anly AT-502 *temperature display* dan RTD Pt100 dengan akurasi ± 0.1 K.



Gambar 3.2 Peralatan Eksperimen

Keterangan Gambar :

- | | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| 1. <i>Equilibrium cell</i> | 6. <i>Waterbath</i> |
| 2. <i>Stirrer</i> | 7. <i>Temperature Controller</i> |
| 3. <i>Magnetic stirrer</i> | 8. <i>Pompa</i> |
| 4. <i>Autonics RTD Pt100</i> | 9. <i>Sampling port</i> |
| 5. <i>Temperature Display</i> | 10. <i>Pipa kapiler</i> |

Sedangkan peralatan lain yang digunakan adalah neraca analitik OHAUS tipe AP210, microliter syringe Shimadzu, dan Shimadzu GC 2010 Plus dengan Detektor TCD yang dilengkapi dengan software GC Solution. Rincian mengenai peralatan eksperimen adalah sebagai berikut:

1. Equilibrium cell dengan volume maksimal 50 mL.
2. Ketidakpastian dan akurasi pengukuran dari alat *Autonics RTD Pt100* dan *PID Controller ANLY AT-502* adalah ± 0.1 K.
3. Ketidakpastian dan akurasi pengukuran dari neraca analitik OHAUS tipe AP210 adalah ± 0.1 mg.
4. Kapasitas maksimum dan ketidakpastian pengukuran dari microliter syringe Shimadzu adalah 10 μL dan ± 0.1 μL .
5. Standar deviasi Shimadzu GC 2010 Plus sebesar 0.14% fraksi mol.

3.2. Bahan yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan pada percobaan ini adalah *Dimethyl Carbonate* dari Wuhan Fortuna Chemical Co., LTD, China, dengan kemurnian 99.9 %, 1-butanol p.a (MERCK) dengan kemurnian 99.5%, 2-butanol p.a (MERCK) dengan kemurnian 99.9%, Isobutanol p.a (MERCK) dengan kemurnian 99.9%, *Tert*-Butanol p.a (MERCK) dengan kemurnian 99% dan Aquabidestilata.

3.3. Scope Penelitian

Pada penelitian ini akan dilakukan pengukuran kesetimbangan cair-cair untuk sistem (DMC + 1-butanol + H_2O), (DMC + 2-butanol + H_2O), (DMC + Isobutanol + H_2O) dan (DMC + *Tert*-butanol + H_2O) pada suhu 303.15 dan 313.15 K pada tekanan atmosferik.

3.4. Prosedur Percobaan

3.4.1. Eksperimen

Tahap eksperimen dilakukan untuk memperoleh data kesetimbangan fase. Percobaan dilakukan dengan cara mencampurkan bahan yang telah ditentukan komposisinya ke dalam *equilibrium cell*. Peralatan ini dilengkapi dengan *magnetic stirrer* dan jaket untuk sirkulasi air sebagai pemanas sesuai suhu yang dikehendaki. Campuran kemudian diaduk pada suhu konstan (303.15 atau 313.15 K) pada tekanan atmosfer selama 4 jam. Setelah 4 jam pengadukan dihentikan, kemudian campuran dibiarkan selama 20 jam hingga fase organik dan aqueous terpisah secara sempurna. Kemudian pada masing-masing fase diambil sampel untuk dianalisa komposisinya menggunakan *Gas Chromatography* (GC) Shimadzu 2010 Plus.

3.4.2. Analisa Komposisi

Analisa komposisi sistem terner (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) dilakukan menggunakan *Gas Chromatography* Shimadzu 2010 Plus. Detail metode analisa untuk semua sistem dapat dilihat pada Tabel 3.1.

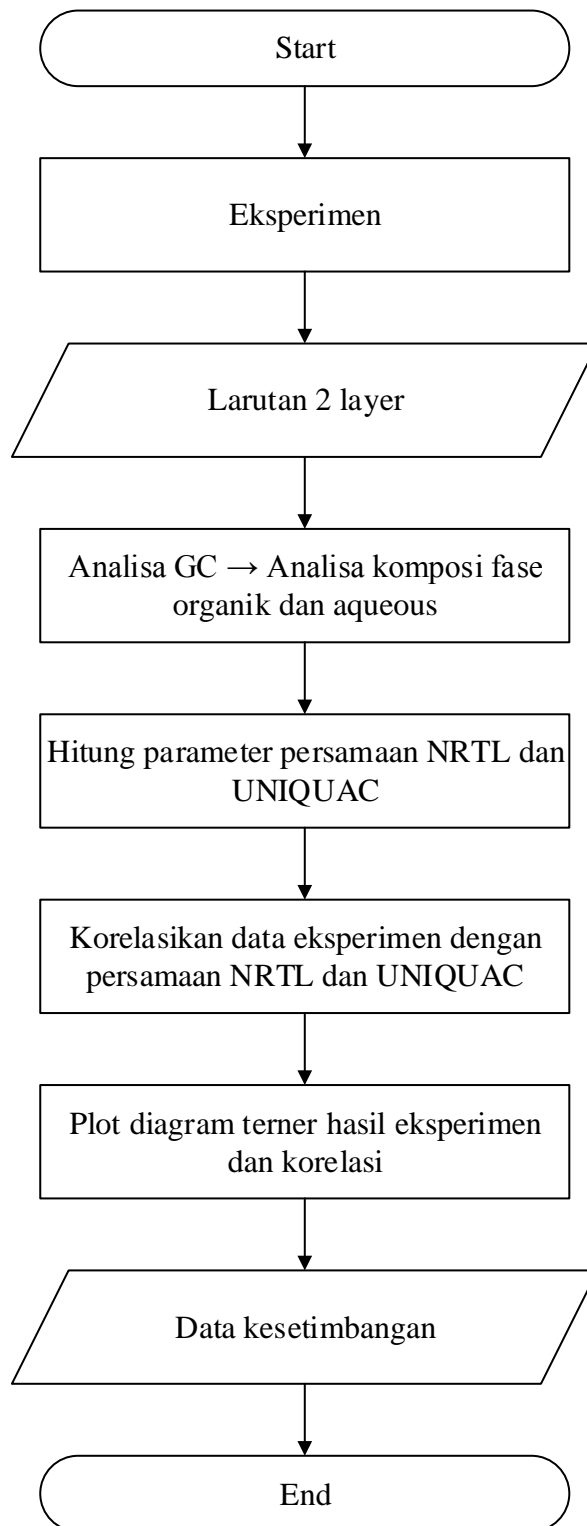
Tabel 3.1 Metode Analisa GC untuk semua sistem

Parameter	1-butanol	2-butanol	Isobutanol	Tert-butanol
Detektor	TCD	TCD	TCD	TCD
Kolom	RTx-5	RTx-5	RTx-5	Stabilwax
Carrier Gas	Helium	Helium	Helium	Helium
Laju Carrier (mL/s)	5	5	5	5
Column Flow (mL/min)	0.4	0.4	0.5	0.4
Purge Flow (mL/min)	3	3	3	5
Split Ratio	50	50	60	60
Suhu Injektor (K)	250	250	250	200
Suhu Detektor (K)	250	250	250	200
Suhu Kolom	80	80	70	70

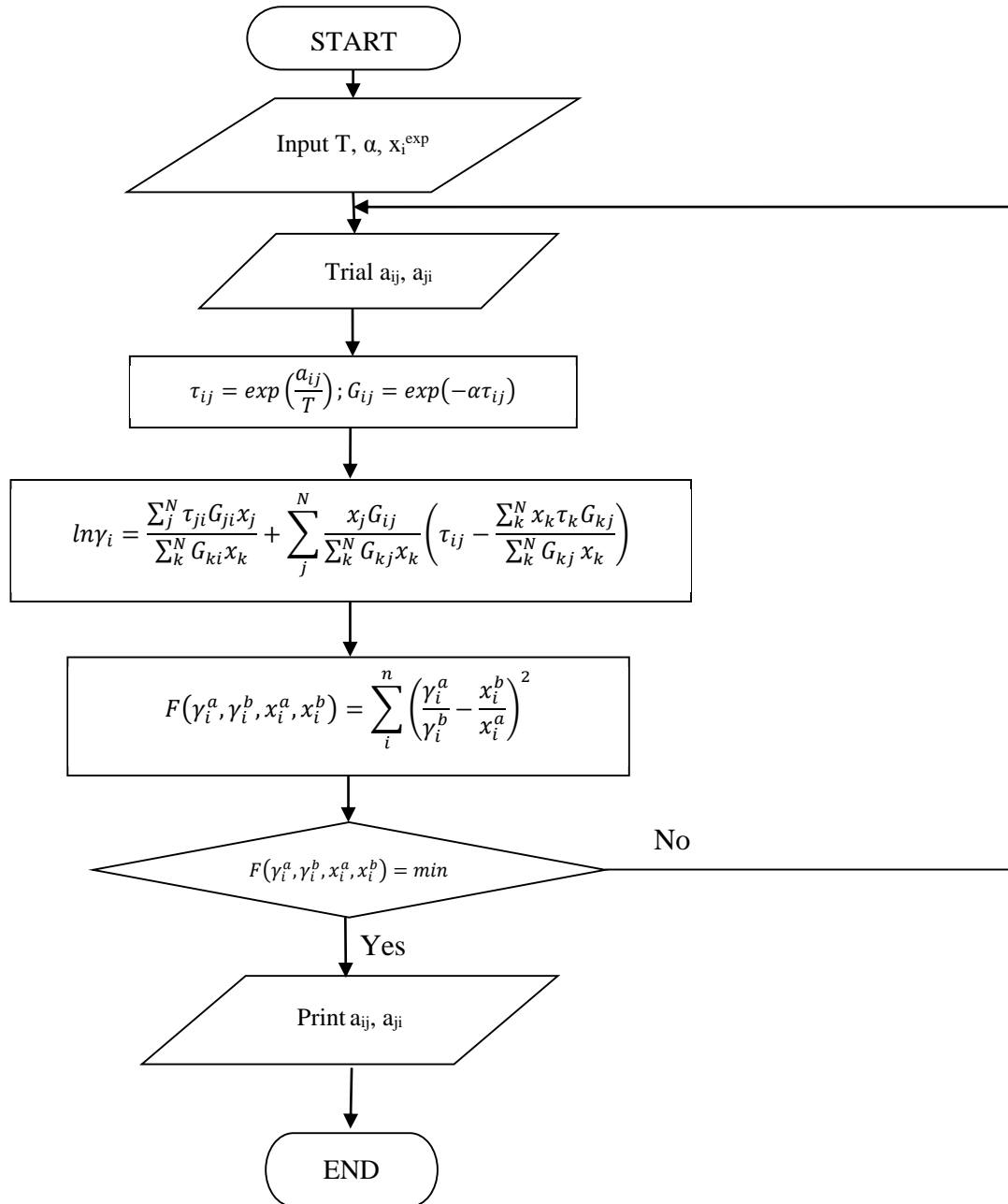
Analisa dilakukan menggunakan sampel sebanyak 1 microliter untuk diinjeksikan ke dalam kolom. Hasil kuantitatif sampel dideteksi menggunakan detektor TCD (*Thermal Conductivity Detector*) yang dilengkapi dengan kolom Restek Rtx 5 dan Stabilwax serta bantuan Software GC Solution. Detektor jenis TCD ini digunakan untuk mendeteksi komponen berdasarkan perbedaan penghantar panas (konduktivitas). Hasil analisa yang diperoleh berupa *retention time* serta luas area untuk tiap senyawa, yang kemudian akan dihitung komposisinya menggunakan kurva kalibrasi yang telah dibuat sebelumnya. Untuk memastikan keakuratan hasil analisa, maka tiap analisa akan diulang minimal sebanyak 3 kali untuk kemudian diambil rata-rata.

3.5. Diagram Alir Penelitian serta Perhitungan Koefisien Aktifitas dan Fitting Parameter

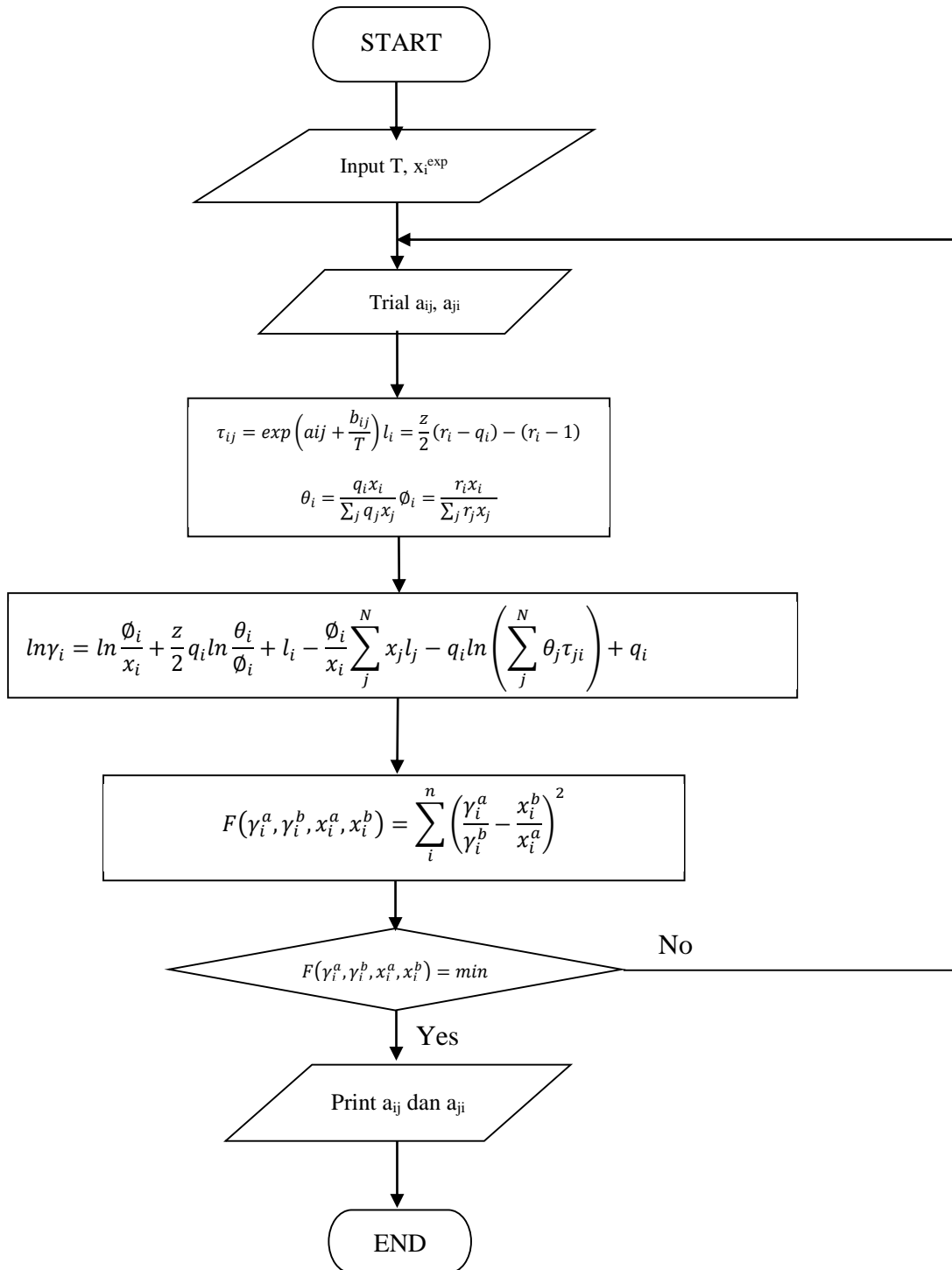
Untuk menghitung koefisien aktifitas kesetimbangan cair-cair sistem ternier (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) ini akan digunakan persamaan UNIQUAC dan NRTL. Diagram alir penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.3. Langkah-langkah untuk menghitung koefisien aktifitas dengan menggunakan persamaan NRTL dapat dilihat pada Gambar 3.4, sedangkan untuk persamaan UNIQUAC dapat dilihat pada Gambar 3.5. Dalam penentuan komposisi komponen, dilakukan beberapa tahap perhitungan. Tahap perhitungan komposisi komponen ditampilkan pada Gambar 3.6.



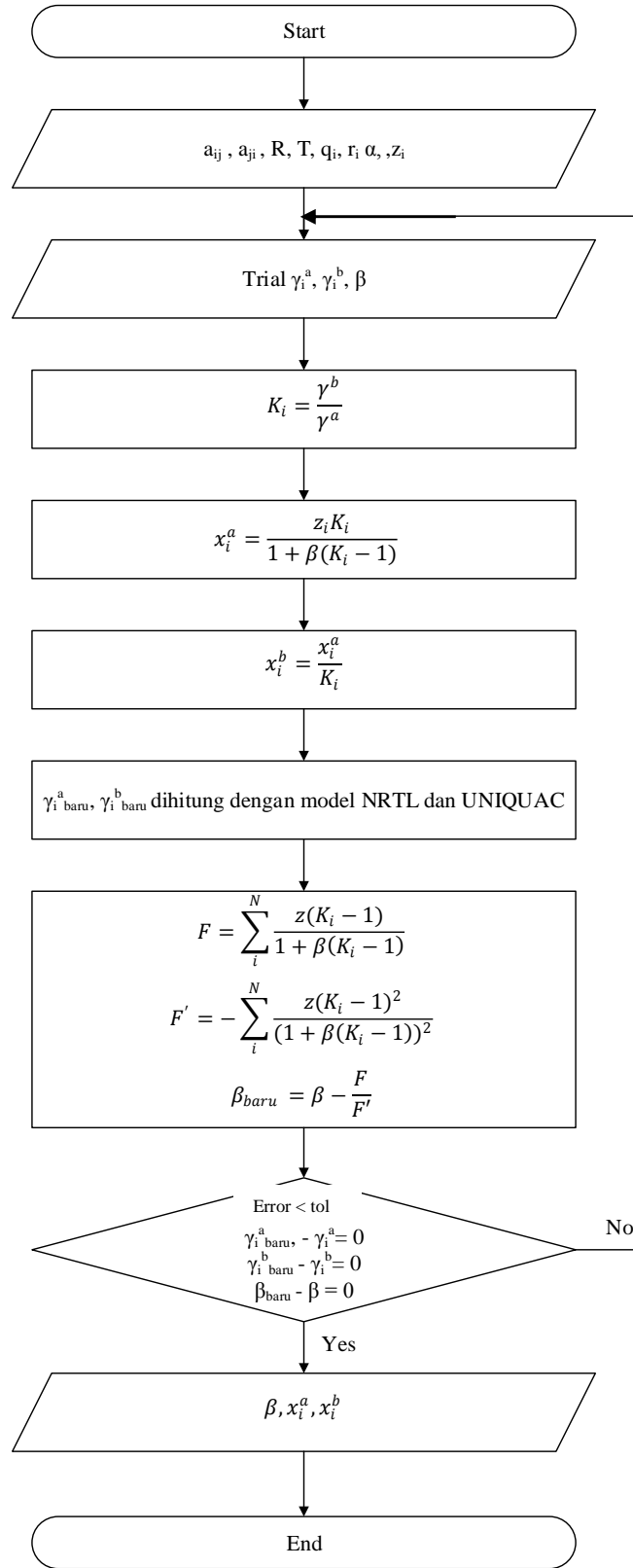
Gambar 3.3 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.4 Diagram Alir Perhitungan Parameter dengan Persamaan NRTL



Gambar 3.5 Diagram Alir Perhitungan Parameter dengan Persamaan UNIQUAC



Gambar 3.6 Diagram Alir Perhitungan Komposisi Kestimbangan

3.6. Perhitungan Ketidakpastian (*Uncertainty*) Pengukuran

Setiap pengukuran dalam eksperimen selalu mengandung unsur ketidakpastian (*uncertainty*). Ketidakpastian adalah keraguan yang timbul dalam akurasi suatu proses pengukuran. Hasil pengukuran yang baik selalu menampilkan ketidakpastian sebagai informasi lengkap. Ketidakpastian pengukuran dapat berasal dari alat pengukuran, material/bahan yang diukur, lingkungan, orang yang melakukan pengukuran serta sumber lainnya. Besaran nilai ketidakpastian dapat di estimasi secara statistik maupun melalui informasi tambahan pada alat pengukuran (Bell, 2001). Dalam percobaan ini ketidakpastian muncul dari pengukuran temperature, pengukuran tekanan serta analisa komposisi. Berikut adalah persamaan untuk menghitung ketidakpastian pengukuran:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (3.1)$$

$$u = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.2)$$

Dimana s = standar deviasi

u = standar uncertainty

n = jumlah data (pengukuran)

x_i = nilai pengukuran ke i

\bar{x} = rata-rata nilai pengukuran

3.6.1. Ketidakpastian Pengukuran Temperatur

Pada penelitian ini menggunakan 2 variable suhu yaitu pada 303.15 dan 313.15 K. Suhu dijaga konstan menggunakan water bath Polyscience 9102 yang dilengkapi *Temperature Controller* dengan stabilitas ± 0.01 K, sedangkan pembacaan suhu pada *equilibrium cell* dilakukan menggunakan *Resistance Temperature Detector* (RTD) Pt100 dan Anly AT-502 Temperature Display dengan akurasi pengukuran sebesar ± 0.1 K. Sehingga ketidakpastian pengukuran temperature $u(T)$ pada penelitian ini adalah sebesar:

$$u(T) = \sqrt{0.01^2 + 0.1^2} = \pm 0.1 \text{ K}$$

3.6.2. Ketidakpastian Pengukuran Tekanan

Dalam percobaan ini tekanan selalu dicatat sebelum memulai eksperimen. Ketidakpastian pengukuran tekanan $u(P)$ dihitung menggunakan persamaan 3.1 dan 3.2. Detail perhitungan ketidakpastian pengukuran tekanan dapat dilihat di Apendiks (Tabel A-3). Dari hasil perhitungan diperoleh nilai $u(P) = \pm 0.3 \text{ mmHg}$

3.6.3. Ketidakpastian Analisa GC

Komposisi kesetimbangan pada penelitian ini diperoleh melalui hasil analisa menggunakan Gas Chromatography (GC). Untuk menjamin kualitas hasil analisa, tiap sampel dianalisa minimal 5 kali untuk kemudian diambil 3 data yang paling *reliable*. Ketidakpastian pengukuran komposisi $u(x)$ dihitung menggunakan persamaan 3.1 dan 3.2. Detail perhitungan ketidakpastian pengukuran komposisi kesetimbangan dapat dilihat di Apendiks (Tabel A-4). Dari hasil perhitungan diperoleh nilai $u(x) = \pm 0.0014$ fraksi mol.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

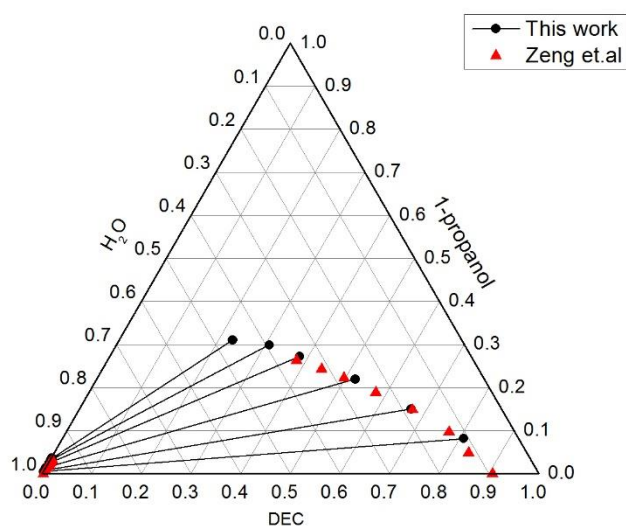
4.1. Validasi Peralatan Eksperimen

Pada penelitian ini dilakukan pengukuran kesetimbangan fase cair-cair sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + tert-butanol + H₂O) pada suhu 303.15 dan 313.15 K pada tekanan atmosferik. Data penelitian ini kemudian dikorelasikan menggunakan persamaan UNIQUAC dan NRTL. Kedua persamaan ini dipilih karena dapat diterapkan pada kesetimbangan cair-cair (LLE) sistem biner maupun multikomponen pada berbagai jenis campuran. Selain itu akan dilakukan estimasi kesetimbangan cair-cair terner dengan menggunakan parameter biner kesetimbangan uap-cair (VLE) dan kesetimbangan cair-cair (LLE). Hasil eksperimen, korelasi dan prediksi yang diperoleh diharapkan dapat menjadi salah satu basis dalam pengembangan blending bahan bakar alternatif ramah lingkungan di Indonesia..

Sebelum digunakan untuk melakukan pengukuran kesetimbangan cair-cair pada suhu 303.15 dan 313.15 K pada tekanan atmosferik, peralatan eksperimen yang dikembangkan di Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia ITS terlebih dahulu di validasi dengan cara membandingkan hasil eksperimen dengan data literatur. Sistem (DEC + 1-propanol + H₂O) data literatur oleh Zeng dkk (2013) akan digunakan sebagai pembanding untuk menguji validasi alat. Data eksperiment untuk sistem (DEC + 1-propanol + H₂O) tersedia pada Tabel 4.1, dari diagram terner pada Gambar 4.1 dapat dilihat bahwa data eksperimen untuk sistem (DEC + 1-propanol + H₂O) telah bersesuaian dengan data literatur oleh Zeng dkk (2013), yang menunjukkan bahwa peralatan eksperimen yang kami kembangkan telah akurat dan siap untuk digunakan.

Tabel 4.1 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DEC (1) + 1-propanol (2) + H₂O (3)

T(K)	Organic Phase			Aqueous Phase		
	x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
303.15	0.2286	0.3104	0.4610	0.0021	0.0361	0.9618
	0.3078	0.2990	0.3932	0.0021	0.0314	0.9665
	0.3827	0.2728	0.3446	0.0018	0.0240	0.9742
	0.5214	0.2194	0.2592	0.0006	0.0137	0.9857
	0.6682	0.1501	0.1817	0.0013	0.0082	0.9905
	0.8077	0.0819	0.1105	0.0004	0.0051	0.9944



Gambar 4.1 Grafik LLE sistem terner DEC + 1-Propanol + H₂O pada 303.15 K

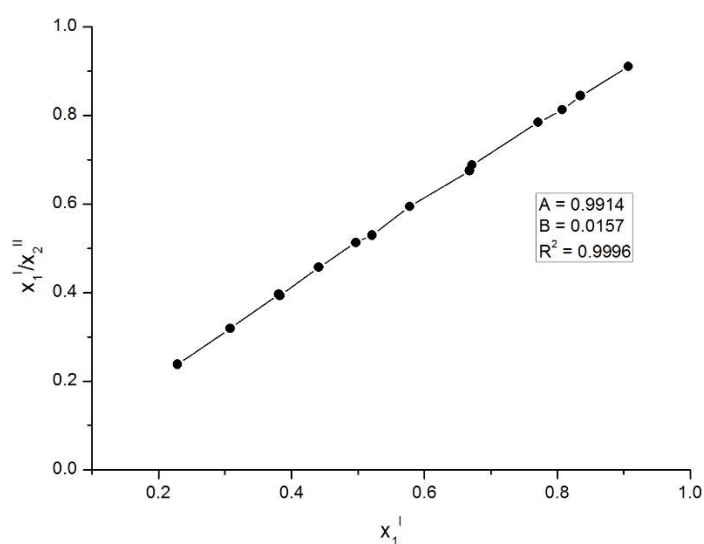
Untuk menguji reliabilitas hasil eksperimen dan lebih meyakinkan validitas peralatan eksperimen yang dikembangkan di Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia ITS, data eksperimen dan literatur untuk sistem (DEC +1-propanol + H₂O) akan digabung untuk kemudian diuji menggunakan

korelasi Bachman-Brown. Korelasi ini didasarkan pada konsistensi persebaran data baik di fase *organic* maupun di fase *aqueous* di setiap titik sesuai dengan persamaan:

$$\frac{x_1^I}{x_3^{II}} = Ax_1^I + B \quad (4.1)$$

dimana x_1^I adalah fraksi DEC di fase organik, x_3^{II} adalah fraksi H₂O di fase aqueous, serta A dan B adalah parameter korelasi Bachman-Brown.

Seperti dapat dilihat pada Gambar 4.2, hasil korelasi Bachman-Brown yang diperoleh memiliki trend linier dengan nilai R^2 mendekati 1 (0.9996) sehingga dapat disimpulkan bahwa data eksperimen dan literature telah *reliable* dan memiliki trend *tie-line* yang sama. Berdasarkan diagram terner dan korelasi Bachman-Brown yang telah dibuat, dapat disimpulkan bahwa peralatan eksperimen yang dikembangkan di Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia ITS telah *reliable* dan valid untuk digunakan mengukur kesetimbangan cair-cair.



Gambar 4.2 Korelasi Bachman-Brown Sistem DEC + 1-Propanol + Water pada 303.15 K

4.2. Hasil Eksperimen

Pada eksperimen kesetimbangan cair-cair, campuran 3 komponen pada *equilibrium cell* akan terdistribusi menjadi dua fase (fase organik dan aquos) yang kemudian akan dianalisa menggunakan Gas Chromatography. Pada penelitian ini telah diperoleh data kesetimbangan cair-cair hasil eksperimen yang diperoleh untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) yang tersedia pada Tabel 4.2-4.5. Data yang ditampilkan adalah dalam fraksi mol, dengan nilai *uncertainty* fraksi mol $u(x)$ sebesar 0.0014, *uncertainty* pengukuran suhu $u(T)$ sebesar ± 0.01 K dan *uncertainty* pengukuran tekanan $u(p)$ sebesar ± 0.3 mmHg.

Tabel 4.2 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DMC (1) + 1-Butanol (2) + H₂O (3)

T(K)	Fase Organik			Fase Aqueous		
	x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
303.15	0.0000	0.4639	0.5361	0.0000	0.0191	0.9809
	0.0642	0.2905	0.6453	0.0018	0.0147	0.9835
	0.1493	0.2378	0.6129	0.0099	0.0142	0.9759
	0.2932	0.1915	0.5153	0.0160	0.0100	0.9740
	0.4151	0.1370	0.4479	0.0272	0.0109	0.9619
	0.5723	0.0984	0.3843	0.0141	0.0042	0.9817
	0.6542	0.0732	0.2726	0.0141	0.0118	0.9741
	0.7259	0.0227	0.2514	0.0295	0.0131	0.9574
	0.8541	0.0000	0.1459	0.0141	0.0000	0.9859
313.15	0.0000	0.4349	0.5651	0.0000	0.0161	0.9839
	0.0651	0.2589	0.6760	0.0042	0.0151	0.9807
	0.2141	0.1953	0.5906	0.0094	0.0094	0.9812
	0.2975	0.1672	0.5353	0.0169	0.0127	0.9704
	0.4102	0.1313	0.4585	0.0289	0.0112	0.9599
	0.5174	0.1034	0.3792	0.0179	0.0085	0.9736
	0.6461	0.0632	0.2907	0.0298	0.0138	0.9564
	0.7575	0.0138	0.2287	0.0121	0.0086	0.9793
	0.8242	0.0000	0.1758	0.0136	0.0000	0.9864

Tabel 4.3 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DMC (1) + 2-Butanol (2) + H₂O (3)

T(K)	Organic Phase			Aqueous Phase		
	x ₁ ^I	x ₂ ^I	x ₃ ^I	x ₁ ^{II}	x ₂ ^{II}	x ₃ ^{II}
303.15	0.0000	0.3158	0.6842	0.0000	0.0474	0.9526
	0.0272	0.2535	0.7193	0.0093	0.0546	0.9361
	0.0714	0.1917	0.7369	0.0234	0.0632	0.9134
	0.1432	0.1926	0.6642	0.0304	0.0459	0.9237
	0.2182	0.2180	0.5638	0.0313	0.0355	0.9332
	0.2963	0.2045	0.4992	0.0337	0.0286	0.9377
	0.4897	0.1732	0.3371	0.0438	0.0204	0.9358
	0.6039	0.1307	0.2654	0.0343	0.0202	0.9455
	0.8033	0.0304	0.1663	0.0351	0.0065	0.9584
	0.8541	0.0000	0.1459	0.0141	0.0000	0.9859
313.15	0.0000	0.3365	0.6635	0.0000	0.0414	0.9586
	0.0072	0.2938	0.6990	0.0068	0.0431	0.9501
	0.0601	0.1893	0.7506	0.0201	0.0682	0.9117
	0.1304	0.1911	0.6785	0.0291	0.0437	0.9272
	0.1944	0.1976	0.6080	0.0319	0.0359	0.9322
	0.2850	0.1959	0.5191	0.0310	0.0253	0.9437
	0.4820	0.1636	0.3544	0.0339	0.0209	0.9452
	0.5813	0.1306	0.2881	0.0354	0.0137	0.9509
	0.7908	0.0454	0.1638	0.0387	0.0080	0.9533
	0.8242	0.0000	0.1758	0.0136	0.0000	0.9864

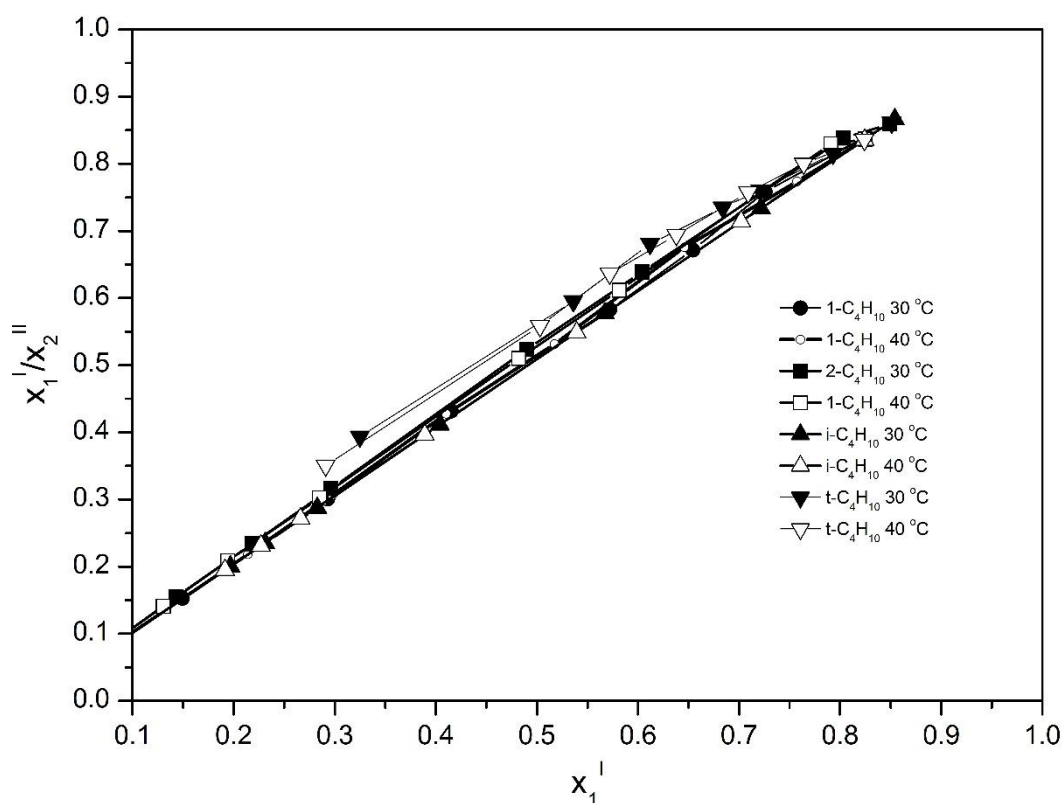
Tabel 4.4 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DMC (1) + Isobutanol (2) + H₂O (3)

T(K)	Organic Phase			Aqueous Phase		
	x ₁ ^I	x ₂ ^I	x ₃ ^I	x ₁ ^{II}	x ₂ ^{II}	x ₃ ^{II}
303.15	0.0000	0.5428	0.4572	0.0000	0.0126	0.9874
	0.0727	0.4369	0.4904	0.0039	0.0116	0.9845
	0.1969	0.3039	0.4992	0.0059	0.0110	0.9831
	0.2311	0.2832	0.4857	0.0082	0.0089	0.9829
	0.2827	0.2433	0.4740	0.0098	0.0064	0.9838
	0.4041	0.1871	0.4088	0.0120	0.0057	0.9823
	0.5673	0.1389	0.2938	0.0134	0.0038	0.9828
	0.7216	0.0730	0.2054	0.0138	0.0031	0.9831
313.15	0.8541	0.0000	0.1459	0.0141	0.0000	0.9859
	0.0000	0.5255	0.4745	0.0000	0.0153	0.9847
	0.0571	0.4456	0.4973	0.0044	0.0132	0.9824
	0.1914	0.2681	0.5405	0.0065	0.0114	0.9821
	0.2270	0.2467	0.5263	0.0093	0.0098	0.9809
	0.2662	0.2215	0.5123	0.0112	0.0083	0.9805
	0.3890	0.1564	0.4546	0.0123	0.0064	0.9813
	0.5392	0.1022	0.3586	0.0139	0.0034	0.9827
	0.7021	0.0432	0.2547	0.0142	0.0025	0.9833
	0.8242	0.0000	0.1758	0.0136	0.0000	0.9864

Tabel 4.5 Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem DMC (1) + Tert-butanol (2) + H₂O (3)

T(K)	Fase Organik			Fase Aqueous		
	x ₁ ^I	x ₂ ^I	x ₃ ^I	x ₁ ^{II}	x ₂ ^{II}	x ₃ ^{II}
303.15	0.3250	0.1360	0.5390	0.0990	0.0750	0.8260
	0.5360	0.1120	0.3520	0.0540	0.0460	0.9000
	0.6120	0.0960	0.2920	0.0600	0.0410	0.8990
	0.6840	0.0790	0.2370	0.0440	0.0250	0.9310
	0.7210	0.0620	0.2170	0.0370	0.0150	0.9480
	0.7930	0.0260	0.1810	0.0210	0.0060	0.9730
	0.8510	0.0000	0.1490	0.0141	0.0000	0.9859
313.15	0.2910	0.1390	0.5700	0.0890	0.0810	0.8300
	0.5030	0.1200	0.3770	0.0480	0.0510	0.9010
	0.5720	0.1020	0.3260	0.0580	0.0430	0.8990
	0.6380	0.0840	0.2780	0.0520	0.0290	0.9190
	0.7090	0.0650	0.2260	0.0410	0.0230	0.9360
	0.7640	0.0380	0.1980	0.0340	0.0110	0.9550
	0.8240	0.0000	0.1760	0.0140	0.0000	0.9860

Data eksperimen pada Tabel 4.2-4.5 kemudian dilakukan uji konsistensi menggunakan korelasi Bachman-Brown dengan membuat plot antara (x_1^I/x_3^{II}) terhadap x_1^I , dimana x_{1I} adalah fraksi DMC di fase organik dan x_3^{II} adalah fraksi H₂O di fase aqueous. Hasil plot korelasi Bachman-Brown ditampilkan pada Gambar 4.3 sedangkan parameter korelasi dapat dilihat pada Tabel 4.6. Dari Gambar 4.3 dapat dilihat bahwa untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) pada 303.15 dan 313.15 K memiliki plot Bachman-Brown yang linier dengan nilai R^2 untuk semua sistem mendekati 1. Sehingga dapat dikatakan bahwa hasil eksperimen yang diperoleh telah konsisten dan *reliable*.



Gambar 4.3 Korelasi Bachman-Brown Data Eksperimen.

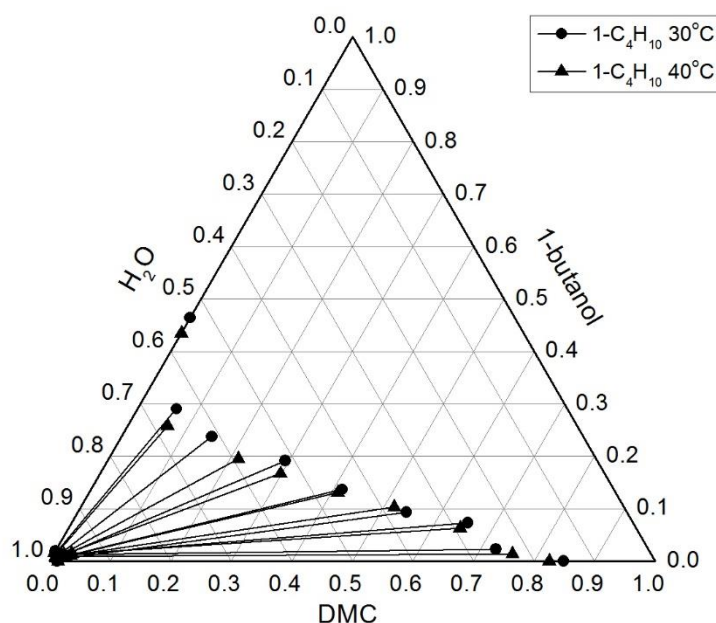
Tabel 4.6 Parameter Korelasi Bachman-Brown untuk Data Eksperimen

Sistem	Temperatur (K)	Parameter	Value
DMC + 1-butanol + H ₂ O	303.15	A	1.0234
		B	0.0016
		R ²	0.9994
	313.15	A	1.0214
		B	0.0029
		R ²	0.9994
DMC + 2-butanol + H ₂ O	303.15	A	1.0257
		B	0.0088
		R ²	0.9999
	313.15	A	1.0292
		B	0.0065
		R ²	0.9993
DMC + Isobutanol + H ₂ O	303.15	A	1.0153
		B	0.0005
		R ²	1.0000
	313.15	A	1.0143
		B	0.0011
		R ²	1.0000
DMC + Tert-butanol + H ₂ O	303.15	A	0.8897
		B	0.1169
		R ²	0.9943
	313.15	A	0.9259
		B	0.0929
		R ²	0.9946

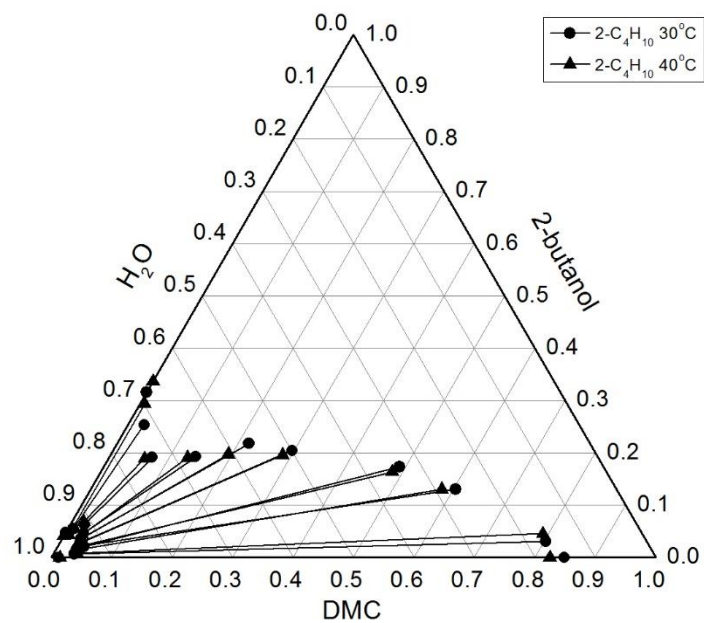
Untuk dapat mengamati profil kesetimbangan cair-cair, data eksperimen kemudian di plot dalam diagram ternary yang tersaji pada Gambar 4.4-4.7. Dari Gambar 4.4-4.6 terlihat bahwa sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) dan (DMC + Isobutanol + H₂O) termasuk jenis Treybal Type II dimana terdapat 2 pasangan biner partial miscible (DMC + H₂O) dan (1-butanol, 2-butanol atau Isobutanol + H₂O) serta 1 pasangan miscible (DMC + 1-butanol, 2-

butanol atau Isobutanol). Sedangkan dari Gambar 4.7 dapat dilihat bahwa sistem (DMC + Tert-butanol + H₂O) termasuk jenis Treybal Type I dimana terdapat 1 pasangan biner partial miscible (DMC + H₂O) serta 2 pasangan miscible (DMC + Tert-butanol) dan (Tert-butanol + H₂O).

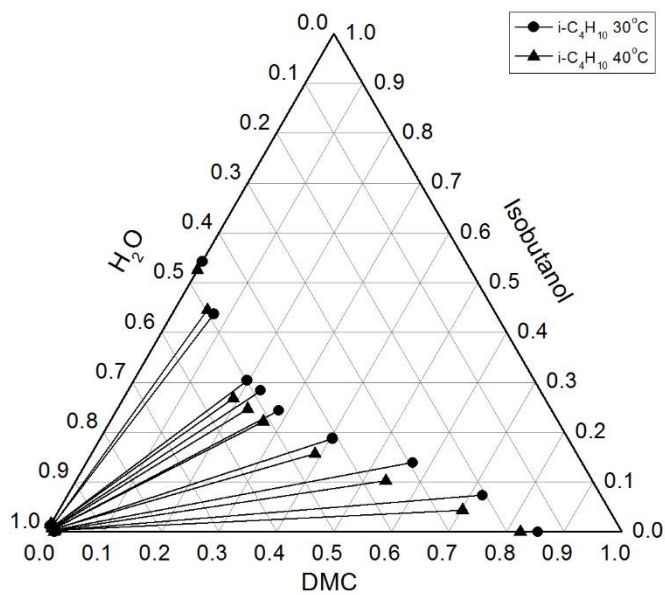
Panjang rantai karbon dan posisi gugus hidroksil pada alkohol berpengaruh terhadap kelarutan di dalam air. Gugus hidroksil (-OH) merupakan gugus yang bersifat hidrofilik sedangkan rantai karbon bersifat hidrofobik. Sehingga semakin panjangnya rantai karbon pada alkohol akan mengurangi kelarutannya di dalam air. Tert-Butanol merupakan senyawa yang larut sempurna dalam air, hal ini dikarenakan posisi rantai karbon pada tert-butanol yang menyebabkan pengaruh gugus -OH lebih signifikan dibandingkan pengaruh rantai karbon. Sedangkan 1-butanol, 2-butanol dan isobutanol memiliki gap kelarutan dengan air dikarenakan posisi rantai karbon nya yang memiliki pengaruh lebih signifikan disbanding dengan gugus -OH.



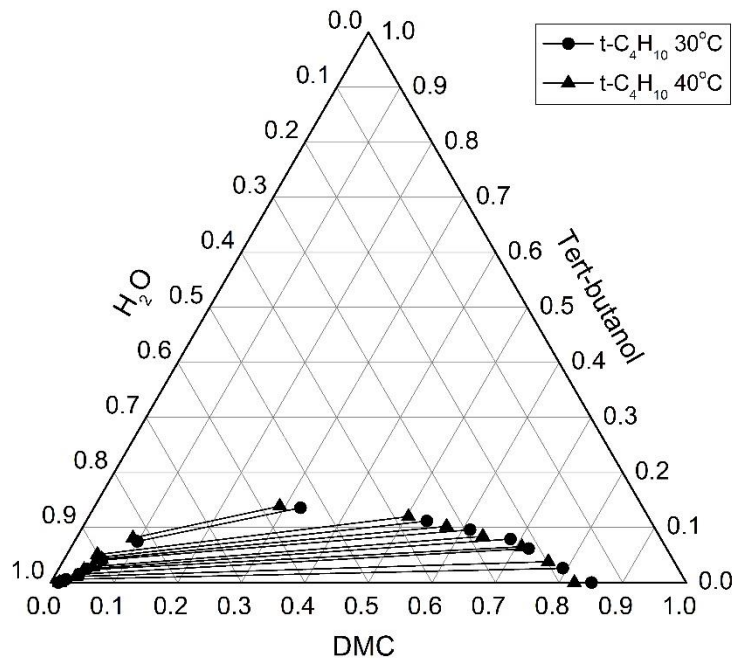
Gambar 4.4 Keseimbangan Cair-Cair Sistem DMC + 1-Butanol + H₂O



Gambar 4.5 Kestimbangan Cair-Cair Sistem DMC + 2-Butanol + H₂O.



Gambar 4.6 Kestimbangan Cair-Cair Sistem DMC + Isobutanol + H₂O.

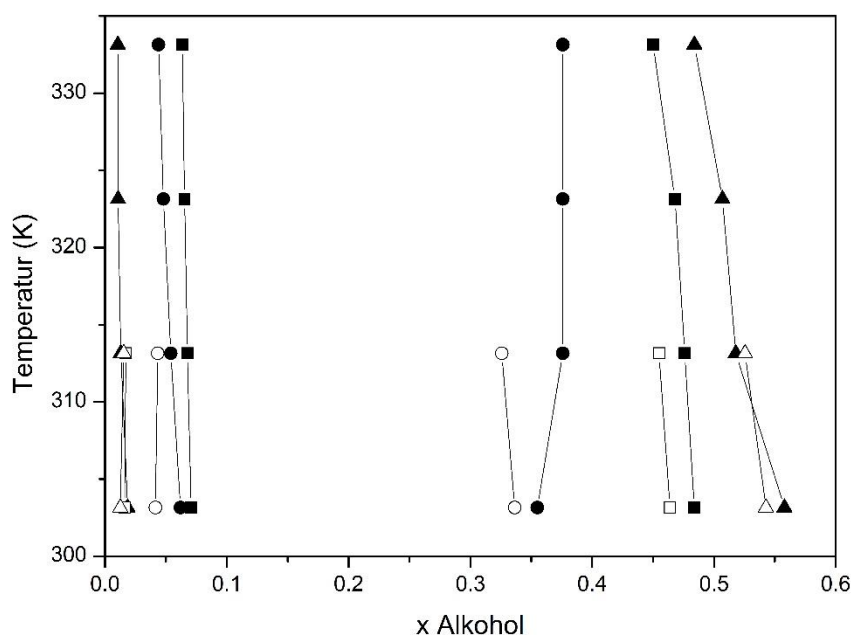


Gambar 4.7 Keseimbangan Cair-Cair Sistem DMC + Tert-butanol + H₂O.

Jika dibandingkan diagram terner antara sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) terlihat bahwa dengan peningkatan temperatur, maka *phase boundary* dari sistem akan semakin kecil. Hal ini berarti bahwa kelarutan akan bertambah dengan meningkatnya temperatur, sehingga kemungkinan terbentuknya 2 fase akan semakin kecil yang menyebabkan *phase boundary* dari sistem akan semakin kecil. Namun, jika dianalisa melalui Gambar 4.4-4.7, dapat dilihat bahwa pengaruh temperature terhadap *phase boundary* untuk sistem (DMC + Isobutanol + H₂O) lebih signifikan bila dibandingkan dengan sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O). Hal ini berarti bahwa 1-butanol, 2-butanol dan tert-butanol akan lebih efektif bila digunakan sebagai aditif gasoline, karena dapat mengurangi kemungkinan terjadinya *phase-splitting* apabila terjadi penurunan suhu.

Pengaruh temperature pada sistem (DMC + Isobutanol + H₂O) yang lebih signifikan bila dibandingkan dengan sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) maupun (DMC + Tert-butanol + H₂O) kemungkinan besar

disebabkan oleh sensitivitas sistem biner (Isobutanol + H₂O) yang lebih besar terhadap temperature bila dibandingkan dengan sistem biner (1-butanol + H₂O), (2-butanol + H₂O) maupun (Tert-butanol + H₂O). Dari Gambar 4.8 secara visual dapat dianalisa bahwa pengaruh temperature terhadap komposisi kesetimbangan system (Isobutanol + H₂O) lebih signifikan daripada sistem (1-butanol + H₂O) dan (2-butanol + H₂O). Sedangkan dari Tabel 4.7 dapat dilihat bahwa temperature memiliki pengaruh yang lebih signifikan terhadap kelarutan Isobutanol dalam H₂O, hal inilah yang menyebabkan sistem terner (DMC + Isobutanol + H₂O) lebih terpengaruh terhadap perubahan temperature bila dibandingkan dengan sistem terner (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) maupun (DMC + Tert-butanol + H₂O).



Gambar 4.8. Pengaruh Temperatur terhadap Komposisi Kesetimbangan Sistem Biner. (■) 1-butanol Lit; (□) 1-butanol Eks; (●) 2-butanol Lit; (○) 2-butanol Eks; (▲) Isobutanol Lit; (Δ) Isobutanol Eks

Tabel 4.7 Pengaruh Suhu terhadap Phase Boundary Sistem Biner Alkohol + H₂O. (Stephenson dan Stuart, 1986)

T (K)	1-butanol					2-butanol					Iso-butanol				
	Fase I		Fase II		% Diff	Fase I		Fase II		% Diff	Fase I		Fase II		% Diff
	1-B	H ₂ O	1-B	H ₂ O		2-B	H ₂ O	2-B	H ₂ O		i-B	H ₂ O	i-B	H ₂ O	
Eksperimen															
303.15	0.016	0.984	0.464	0.536	-	0.041	0.959	0.337	0.664	-	0.013	0.987	0.543	0.457	-
313.15	0.017	0.983	0.455	0.545	2.483	0.043	0.957	0.326	0.674	2.458	0.015	0.985	0.526	0.475	7.168
Literatur (Stephenson dan Stuart, 1986)															
303.15	0.071	0.929	0.484	0.516	-	0.062	0.938	0.355	0.645	-	0.019	0.981	0.558	0.442	-
313.15	0.068	0.932	0.476	0.524	1.942	0.054	0.946	0.376	0.624	5.732	0.013	0.987	0.518	0.482	11.820
323.15	0.065	0.935	0.468	0.532	1.713	0.048	0.952	0.376	0.624	2.936	0.011	0.989	0.507	0.493	5.388
333.15	0.064	0.937	0.450	0.550	2.585	0.044	0.956	0.376	0.624	2.188	0.011	0.990	0.484	0.516	3.002
Rata-rata					2.080					3.619					6.737

4.3. Korelasi Data Eksperimen

Data eksperimen yang telah diperoleh selanjutnya dikorelasikan menggunakan model persamaan koefisien aktivitas Uni-Quasi Chemical (UNIQUAC) dan Non-Random Two Liquid (NRTL). Hubungan pada kesetimbangan cair-cair dapat direpresentasikan menggunakan sebuah model koefisien aktifitas. Pada model ini, hubungan dasar untuk setiap komponen i pada dua fase *liquid* yang ada pada sebuah sistem pada keadaan setimbang adalah:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (4.2)$$

$$\sum x_i^I = 1 \quad (4.3)$$

$$\sum x_i^{II} = 1 \quad (4.4)$$

dimana x_i^I dan x_i^{II} adalah fraksi mol dari komponen i di fase organik dan aqueous sedangkan γ_i^I dan γ_i^{II} adalah koefisien aktifitas dari komponen i pada fase organik dan aqueous.

Dalam permodelan NRTL untuk campuran cair-cair tidak larut sempurna (LLE) dan pasangan hidrokarbon jenuh dengan senyawa polar non-associated ditetapkan harga ($\alpha=0.2$). Untuk korelasi menggunakan persamaan UNIQUAC, harga luas permukaan molekular (q) dan volume molekular (r) untuk tiap-tiap komponen diambil berdasarkan nilai yang direkomendasikan oleh DECHEMA (*Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie*) dan Dortmund Databank yang ditampilkan pada Tabel 4.8.

Tabel 4.8 Nilai R dan Q untuk Persamaan UNIQUAC

Komponen	R	Q
DMC	3.048	2.816
1-butanol	3.454	3.048
2-butanol	3.598	3.032
Isobutanol	3.454	3.048
Tert-butanol	3.453	3.048
Water	0.920	1.400

Untuk mengetahui kehandalan permodelan NRTL dan UNIQUAC, digunakan parameter *root square mean deviation* (RMSD) yang merupakan penyimpangan

absolute rata-rata komposisi antara data eksperimen dan hasil perhitungan menggunakan persamaan model. Dari korelasi yang telah dilakukan diperoleh parameter korelasi NRTL dan UNIQUAC beserta nilai RMSD yang tersedia pada Tabel 4.9-4.12. Sedangkan plot terner untuk semua sistem disajikan pada Gambar 4.9 – 4.16.

Tabel 4.9 Parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O) pada 303.15-313.15 K

Parameter	i-j	a_{ij} (K)	a_{ji} (K)	RMSD (%)
NRTL	1-2	938.00	203.14	0.8
	1-3	363.10	1023.24	
	2-3	321.42	-1976.15	
UNIQUAC	1-2	-446.35	72.02	0.9
	1-3	-321.35	-141.35	
	2-3	-1009.47	1085.30	

Tabel 4.10 Parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk sistem (DMC + 2-butanol + H₂O) pada 303.15-313.15 K

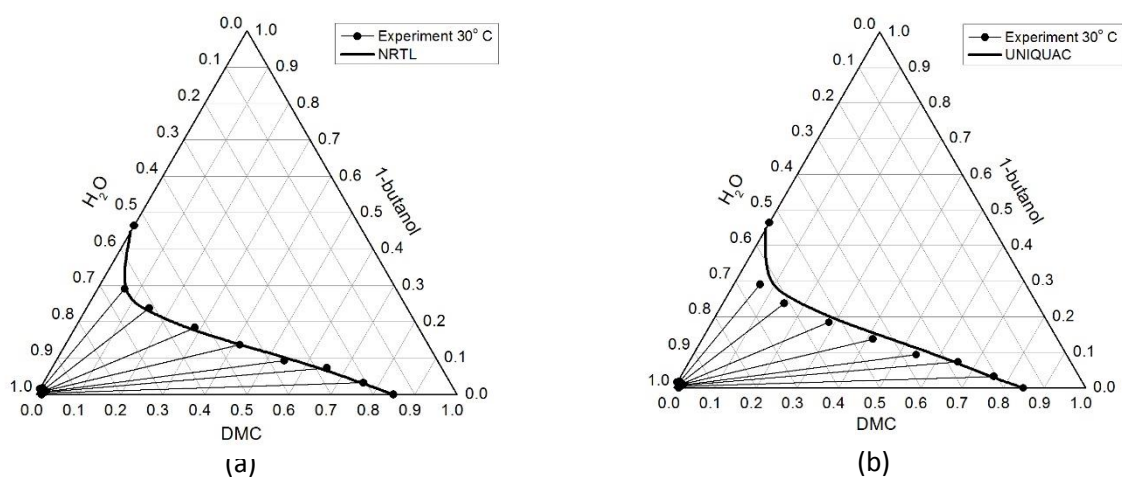
Parameter	i-j	a_{ij} (K)	a_{ji} (K)	RMSD (%)
NRTL	1-2	-422.55	3135.67	0.5
	1-3	420.00	844.14	
	2-3	-730.70	371.13	
UNIQUAC	1-2	244.21	-165233	0.6
	1-3	-398.14	-96.54	
	2-3	310.59	-99.48	

Tabel 4.11 Parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk sistem (DMC + Isobutanol + H₂O) pada 303.15-313.15 K

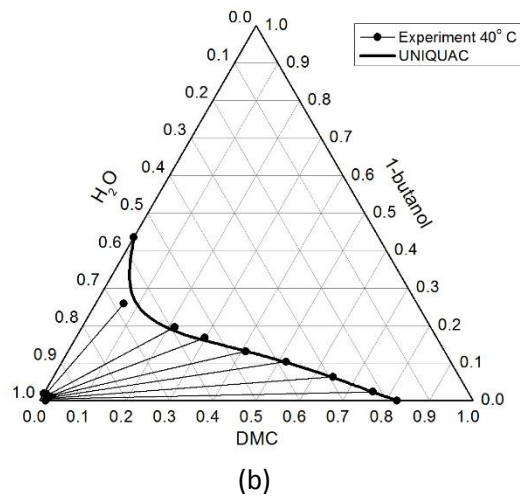
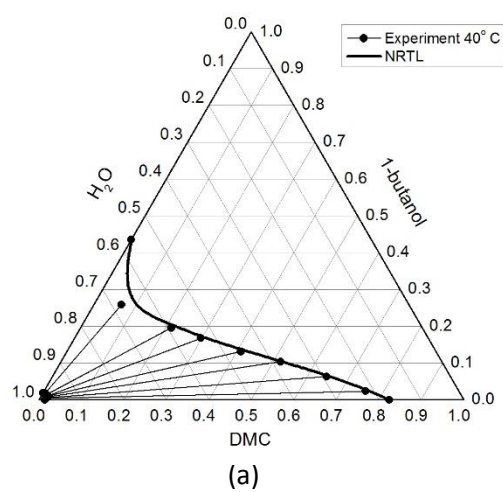
Parameter	i-j	a_{ij} (K)	a_{ji} (K)	RMSD (%)
NRTL	1-2	-1110.62	1437.88	1.5
	1-3	378.02	759.67	
	2-3	-21.04	1263.22	
UNIQUAC	1-2	346.08	-5670.46	1.1
	1-3	-410.33	-65.47	
	2-3	-55.07	-266.70	

Tabel 4.12 Parameter persamaan NRTL dan UNIQUAC untuk sistem (DMC + Tert-butanol + H₂O) pada 303.15-313.15 K

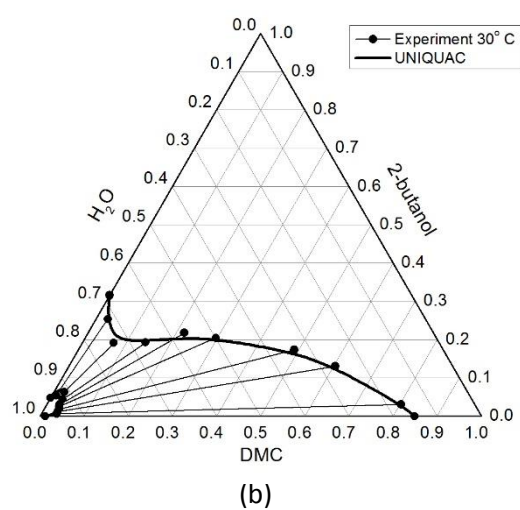
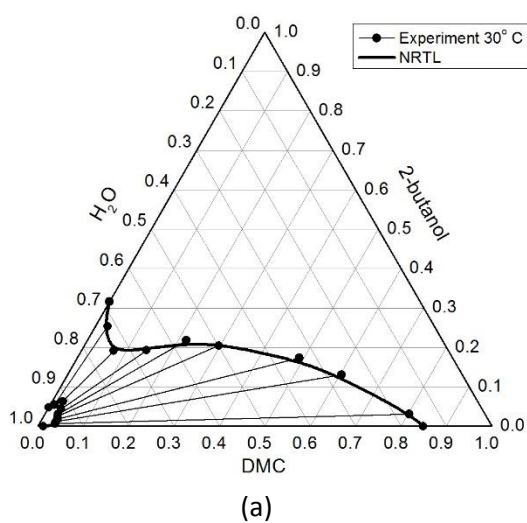
Parameter	i-j	a_{ij} (K)	a_{ji} (K)	RMSD (%)
NRTL	1-2	856.43	-821.40	1.4
	1-3	241.24	971.28	
	2-3	-827.45	1225.29	
UNIQUAC	1-2	-185.91	193.89	1.3
	1-3	-422.09	-91.17	
	2-3	-1158.8	1330.52	



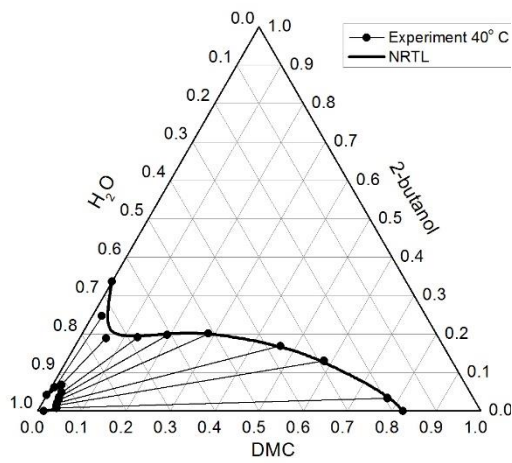
Gambar 4.9 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + 1-Butanol + H₂O pada 303.15 K. (a) NRTL; (b) UNIQUAC



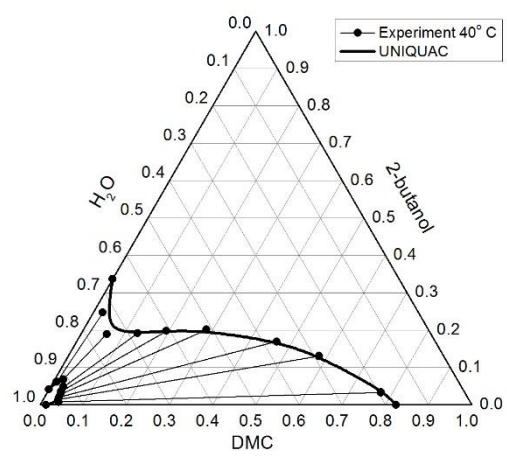
Gambar 4.10 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + 1-Butanol + H₂O pada 313.15 K. (a) NRTL; (b) UNIQUAC



Gambar 4.11 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + 2-Butanol + H₂O pada 303.15 K. (a) NRTL; (b) UNIQUAC

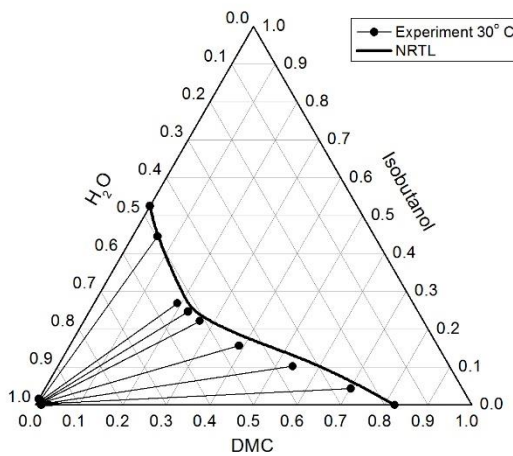


(a)

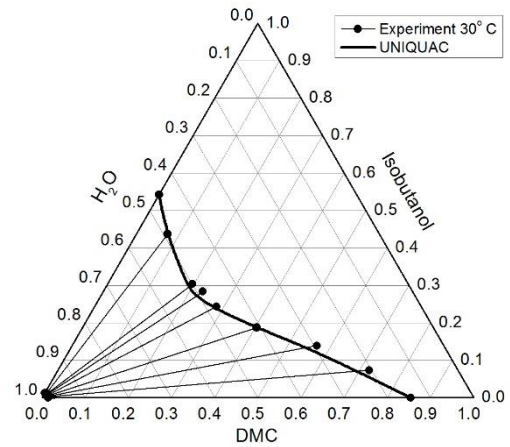


Gambar 4.12 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + 2-Butanol + H₂O pada 313.15

K. (a) NRTL; (b) UNIQUAC



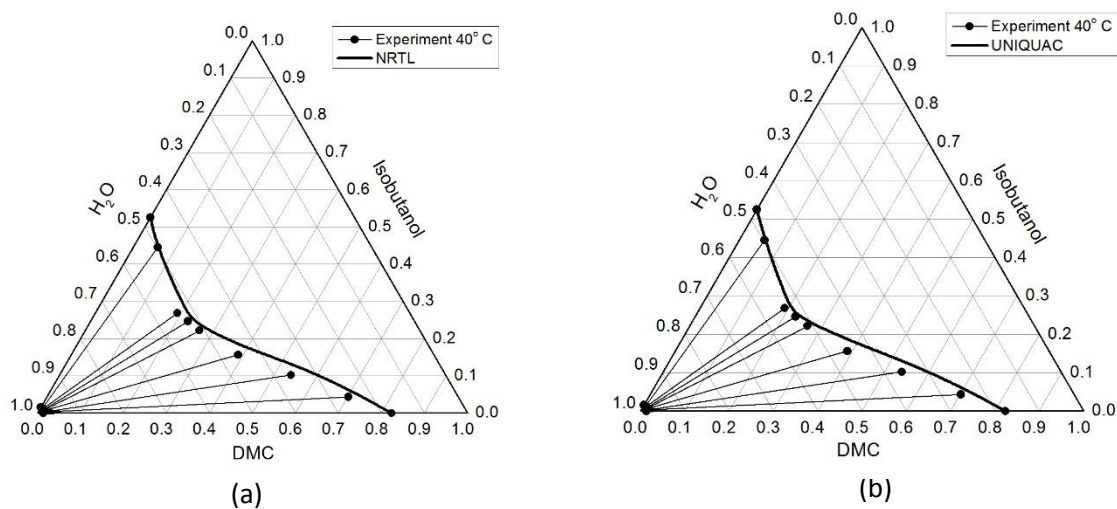
(a)



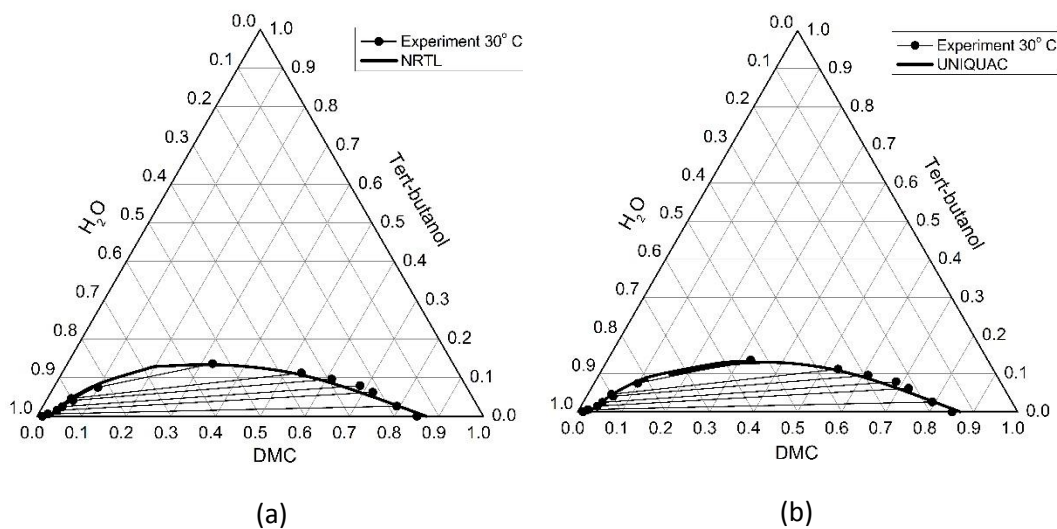
(b)

Gambar 4.13 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + Isobutanol + H₂O pada 303.15

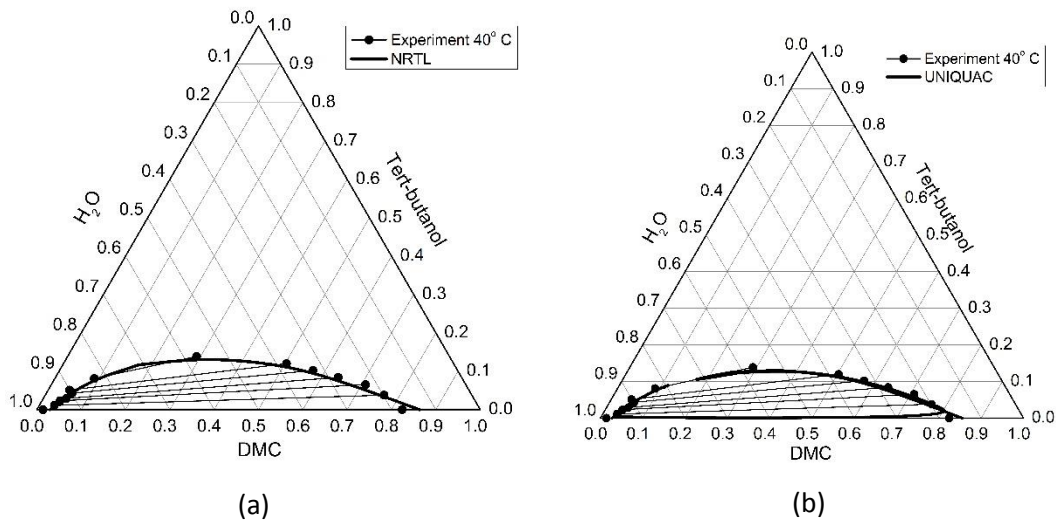
K. (a) NRTL; (b) UNIQUAC



Gambar 4.14 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + Isobutanol + H₂O pada 313.15 K. (a) NRTL; (b) UNIQUAC



Gambar 4.15 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + Tert-butanol + H₂O pada 303.15 K. (a) NRTL; (b) UNIQUAC



Gambar 4.16 Hasil Korelasi untuk sistem DMC + Tert-butanol + H₂O pada 313.15 K. (a) NRTL; (b) UNIQUAC

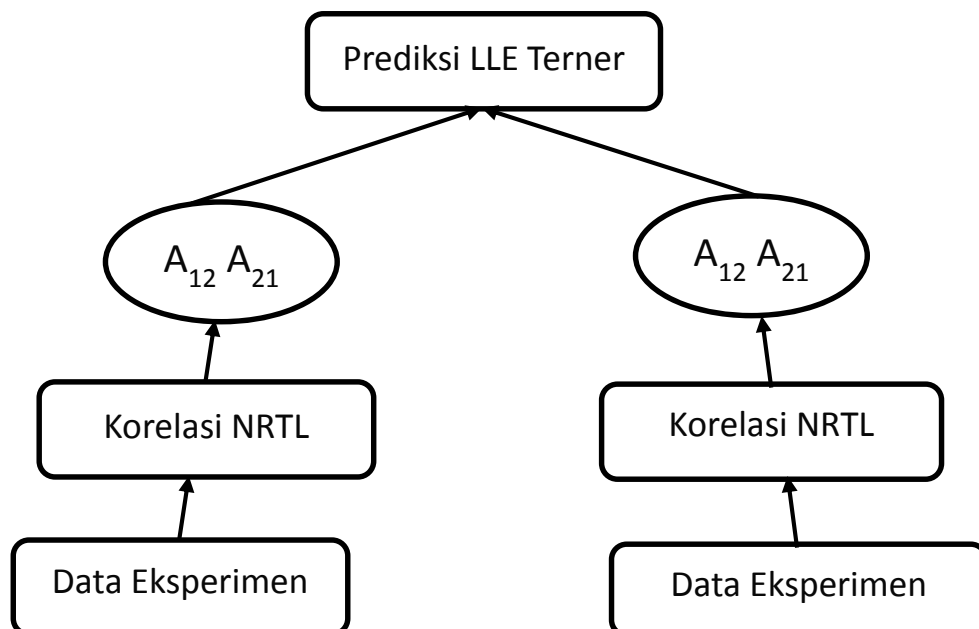
Berdasarkan hasil korelasi NRTL dan UNIQUAC yang telah dilakukan, dapat dilihat bahwa model NRTL dan UNIQUAC cukup baik untuk digunakan dalam korelasi data kesetimbangan cair-cair terner sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) pada 303.15-313.15 K. Dimana model NRTL memberikan nilai RMSD masing-masing sebesar 0.8, 0.5, 1.5 dan 1.4% sedangkan UNIQUAC memberikan nilai RMSD masing-masing sebesar 0.9, 0.6, 1.1 dan 1.3 % untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O).

4.4. Prediksi Data LLE Menggunakan Parameter Biner VLE dan LLE

Selain melakukan eksperimen dan korelasi terhadap sistem terner (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) pada 303.15 dan 313.15 K, pada penelitian ini juga dilakukan prediksi sistem terner LLE menggunakan parameter biner LLE dan VLE.

Data terner kesetimbangan cair-cair dapat diprediksi menggunakan parameter korelasi biner VLE dan LLE hasil eksperimen. Untuk sistem terner

(DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) akan coba dilakukan prediksi dengan parameter biner VLE dan LLE menggunakan persamaan NRTL. Dimana untuk pasangan biner yang miscible (DMC + 1-butanol, 2-butanol atau Isobutanol) dan (Tert-butanol + H₂O) akan digunakan parameter biner VLE, sedangkan untuk pasangan yang partial miscible (DMC + H₂O) dan (1-butanol, 2-butanol dan Isobutanol + H₂O) akan digunakan parameter biner LLE. Data literature biner yang digunakan beserta sumbernya disajikan pada Tabel 4.13. Data ini kemudian dikorelasikan menggunakan persamaan NRTL. Untuk memperoleh hasil korelasi yang akurat, pada data VLE digunakan nilai $\alpha = 0.3$ sedangkan untuk data LLE digunakan nilai $\alpha = 0.2$ sesuai dengan panduan dari Renon dan Prausnitz (1968). Dari hasil korelasi data biner VLE dan LLE ini akan diperoleh parameter interaksi biner A_{12} dan A_{21} , dimana parameter ini kemudian akan digunakan untuk memprediksi komposisi kesetimbangan sistem terner menggunakan persamaan NRTL. Detail tahapan prediksi dapat dilihat pada gambar 4.17.

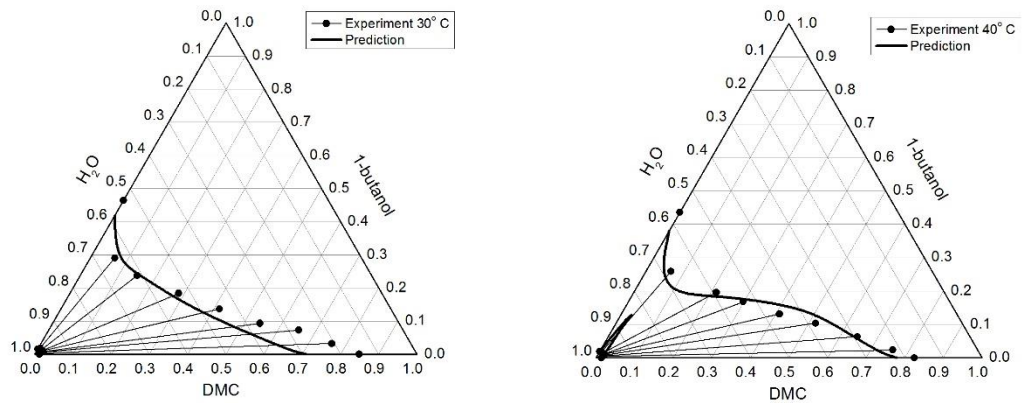


Gambar 4.17 Metode Prediksi Sistem Terner LLE

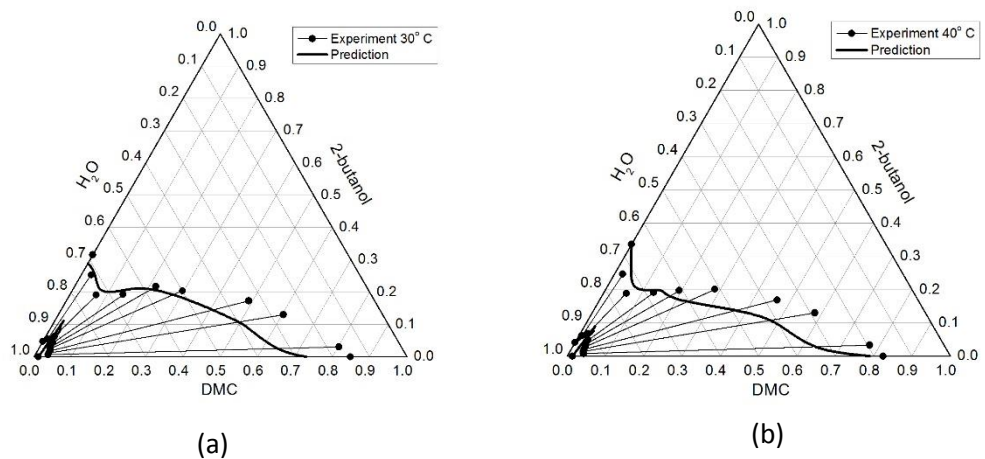
Tabel 4.13 Parameter Biner VLE dan LLE yang digunakan untuk Prediksi Data Ternar Sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) pada 303.15-313.15 K

Sistem	Sumber	Parameter			RMSD Lit	RMSD
		α	a_{12}	a_{21}		
DMC (1) + H ₂ O (2)	Torre dkk (2006)	0.2	429.678	-238.065	-	0.51
1-butanol (1) + H ₂ O (2)	Stephenson dan Stuart (1986)	0.2	-4983.155	-9291.702	-	0.48
2-butanol (1) + H ₂ O (2)	Bozdag dan Lamb (1982)	0.2	-5168.972	-330.222	-	0.71
Isobutanol (1) + H ₂ O (2)	Moriyoshi dkk (1977)	0.2	-460.32	163.12	1.24	1.16
Tert-butanol (1) + H ₂ O (2)	Stephenson dan Stuart (1986)	0.3	394.01	88.39	1.02	0.91
DMC (1) + 1-butanol (2)	Rodriguez dkk (2002)	0.3	203.054	266.379	0.72	0.72
DMC (1) + 2-butanol (2)	Rodriguez dkk (2002)	0.3	202.211	266.818	0.67	0.67
DMC (1) + Isobutanol (2)	Rodriguez dkk (2002)	0.3	-416.75	225.25	0.83	0.83
DMC (1) + Tert-butanol (2)	Pereiro dkk (2005)	0.3	-161.23	695.97	1.12	1.12

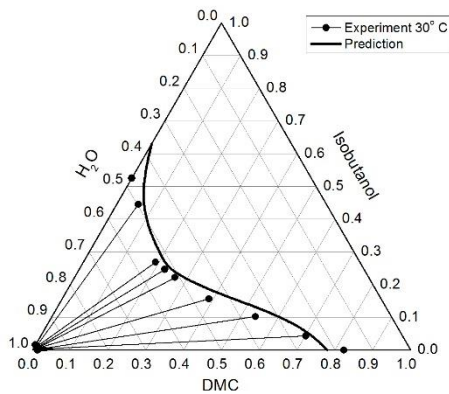
Hasil prediksi untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) tersedia pada Gambar 4.18-4.21.



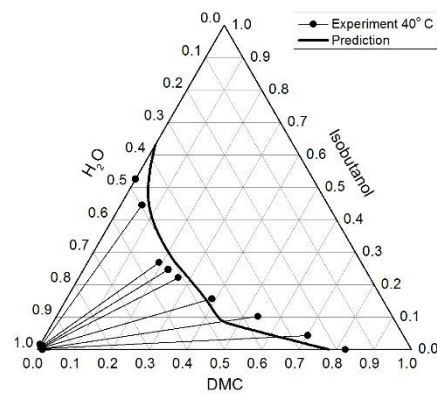
Gambar 4.18 Hasil Korelasi menggunakan Parameter Biner untuk sistem DMC + 1-Butanol + H₂O (a) 303.15 K; (b) 313.15 K



Gambar 4.19 Hasil Korelasi menggunakan Parameter Biner untuk sistem DMC + 2-Butanol + H₂O (a) 303.15 K; (b) 313.15 K

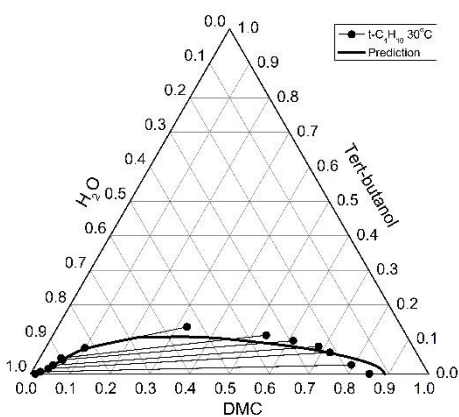


(a)

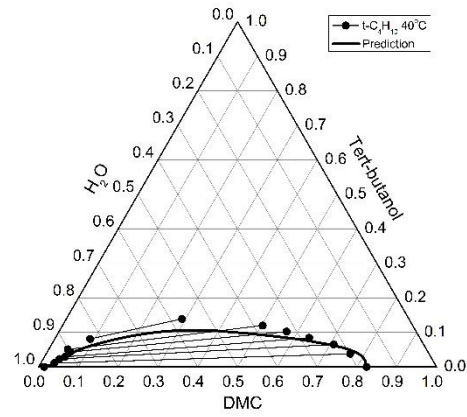


(b)

Gambar 4.20 Hasil Korelasi menggunakan Parameter Biner untuk sistem DMC + Isobutanol + H₂O (a) 303.15 K; (b) 313.15 K



(a)



(b)

Gambar 4.21 Hasil Korelasi menggunakan Parameter Biner untuk sistem DMC + Tert-butanol + H₂O (a) 303.15 K; (b) 313.15 K

Rangkuman nilai RMSD untuk korelasi sistem terner menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC serta hasil prediksi sistem terner dari data eksperimen biner VLE dan LLE tersedia pada Tabel 4.14. Dari hasil perhitungan diperoleh bahwa korelasi menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC memberikan hasil yang sangat memuaskan dengan nilai RMSD lebih kecil dari 1.5 % untuk semua sistem pada penelitian ini. Sedangkan untuk Prediksi Data LLE, hasil prediksi menggunakan parameter biner menghasilkan nilai RMSD

yang cukup besar, yaitu 5.5, 5.3, 6.4 dan 6.9 % untuk sistem (DMC +1-butanol + H₂O), (DMC +2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC +Tert-butanol + H₂O). Nilai RMSD yang cukup besar ini menunjukkan bahwa metode prediksi sistem terner LLE tidak seakurat metode korelasi data eksperimen. Hal ini disebabkan karena pada korelasi data eksperimen menggunakan persamaan NRTL maupun UNIQUAC, deviasi antara komposisi kesetimbangan hasil eksperimen dan perhitungan diminimalkan dengan mengoptimasi nilai parameter interaksi biner A_{12} dan A_{21} sehingga dapat dihasilkan nilai RMSD yang kecil. Sedangkan pada prediksi sistem terner LLE menggunakan data eksperimen biner VLE dan LLE, parameter interaksi biner A_{12} dan A_{21} yang digunakan merupakan penggabungan dari masing-masing parameter biner. Dimana untuk masing-masing sistem biner juga telah terdapat deviasi atau RMSD antara hasil fitting parameter dengan hasil eksperimen. Sehingga hasil yang diperoleh untuk prediksi tidak dapat seakurat pada metode korelasi. Disamping itu data terner LLE juga lebih sensitif terhadap nilai parameter interaksi biner yang digunakan bila dibandingkan dengan prediksi data terner VLE. (Renon dan Prausnitz, 1967)

Tabel 4.14 Resume Nilai RMSD untuk semua Sistem

Sistem	RMSD (%)		
	NRTL	UNIQUAC	Parameter Biner
DMC + 1-butanol + H ₂ O	0.8	0.9	5.5
DMC + 2-butanol + H ₂ O	0.5	0.6	5.3
DMC + Isobutanol + H ₂ O	1.5	1.1	6.4
DMC + Tert-butanol + H ₂ O	1.4	1.3	6.9

APENDIKS

1. Perhitungan Komposisi Awal Larutan (z_i)

Berikut adalah contoh perhitungan komposisi awal (z_i) larutan sebelum dimasukkan kedalam *Equilibrium Cell* untuk sistem terner DMC + 2-butanol + H₂O pada suhu 30 °C. Volume larutan yang dibuat \pm 30 mL.

Diketahui :

Densitas DMC	: 1.073 g/ml
Densitas 2-butanol	: 0.81 g/ml
Densitas H ₂ O	: 1 g/ml
BM DMC`	: 90.08 g/mol
BM 2-butanol	: 74.12 g/mol
BM air	: 18 g/mol
Volume DMC	: 7.9 mL
Volume 2-butanol	: 8.6 mL
Volume air	: 13.6 mL

Perhitungan massa:

$$\begin{aligned}\text{Massa DMC} &= \rho \text{ DMC} \times \text{volume DMC} \\ &= 1.073 \text{ gram/ml} \times 7.9 \text{ ml} \\ &= 8.44 \text{ gram}\end{aligned}$$

Dengan cara yang sama didapatkan massa 2-butanol dan massa air yaitu:

$$\begin{aligned}\text{Massa 2-butanol} &= 6.94 \text{ gram} \\ \text{Massa air} &= 13.51 \text{ gram}\end{aligned}$$

Perhitungan mol komponen:

$$\begin{aligned}\text{Mol DMC } (n_1) &= \frac{\text{massa DMC}}{\text{BM DMC}} \\ &= \frac{8.44}{90.08} \\ &= 0.09 \text{ mol}\end{aligned}$$

Dengan cara yang sama didapatkan mol 2-butanol (n_2) dan mol air (n_3). yaitu:

$$n_2 = 0.09 \text{ mol}$$

$$n_3 = 0.75 \text{ mol}$$

Menghitung fraksi mol overall (z_i) untuk masing-masing komponen dalam sampel:

$$\begin{aligned}
 \text{Mol total (n}_{\text{total}}) &= n_1 + n_2 + n_3 \\
 &= 0.09 \text{ mol} + 0.09 \text{ mol} + 0.75 \text{ mol} \\
 &= 0.93 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$z_{\text{DMC}} (z_1) = \frac{n_1}{n_{\text{total}}} = \frac{0.09 \text{ mol}}{0.93 \text{ mol}} = 0.097$$

Dengan cara yang sama larutan awal dipersiapkan dengan komposisi yang telah dipilih agar diperoleh distribusi tie-line yang merata untuk kemudian akan digunakan menghitung kesetimbangan dengan model NRTL dan UNIQUAC.

2. Hasil analisa eksperimen dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC)

Setelah proses eksperimen selesai, masing-masing sample dari fase atas dan bawah kemudian dianalisa menggunakan *Gas Chromatography* (GC) agar komposisi tiap-tiap komponen dapat diketahui. Berikut ini merupakan prosedur yang digunakan untuk memperoleh komposisi tiap sampel menggunakan *Gas Chromatography* (GC) :

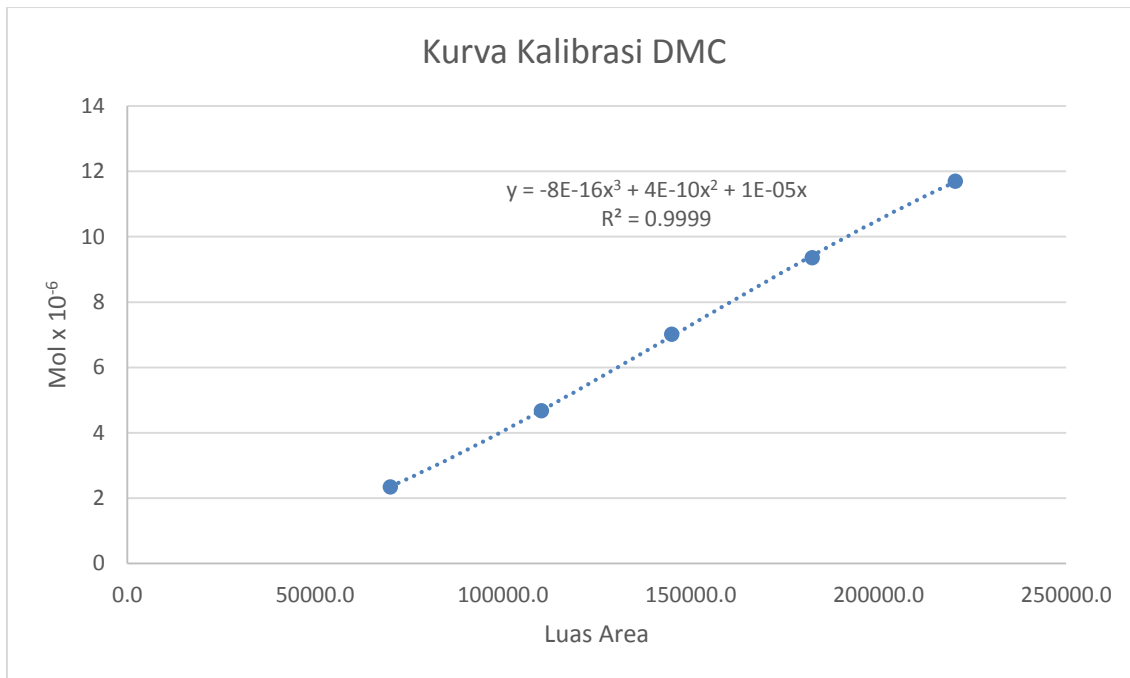
a. Pembuatan Kurva Kalibrasi

Kurva Kalibrasi dibuat dengan tujuan untuk mengetahui secara kuantitatif hasil analisa *Gas Chromatography* yang dilakukan terhadap sample. Sebagai contoh digunakan pembuatan kurva kalibrasi sistem DMC + 1-butanol + H₂O sebagai berikut:

- Menginjeksikan senyawa murni masing-masing untuk DMC, 1-butanol dan H₂O sebanyak 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 dan 1 µL ke *Gas Chromatography* minimal 3 kali untuk tiap sample.
- Dari hasil analisa *Gas Chromatography* akan diperoleh area dan retention time.
- Membuat kurva kalibrasi dengan plot antara luas area vs mol komponen untuk mendapatkan persamaan regresi yang akan digunakan dalam perhitungan komposisi hasil analisa. Contoh hasil analisa kurva kalibrasi dapat dilihat pada Tabel A.1, sedangkan Kurva Kalibrasi untuk DMC dapat dilihat pada Gambar A.1.

Tabel A.1. Contoh Hasil Analisa Kurva Kalibrasi DMC

Compound	Volume (μL)	#sample	Area
DMC	1	1	220459.0
		2	192183.5
		3	201346.1
		4	186039.0
		5	209364.8
		6	204723.3
	0.8	1	171553.4
		2	173216.9
		3	182344.6
		4	178342.8
		5	175370.8
		6	172263.6
	0.6	1	150651.5
		2	146882.9
		3	140474.2
		4	144966.7
		5	144966.7
		6	144966.7
	0.4	1	113326.1
		2	114628.1
		3	110885.3
		4	118530.1
		5	110273.8
		6	116378.7
	0.2	1	70057.0
		2	66494.1
		3	74815.1
		4	76629.9
		5	67835.0
		6	70591.8

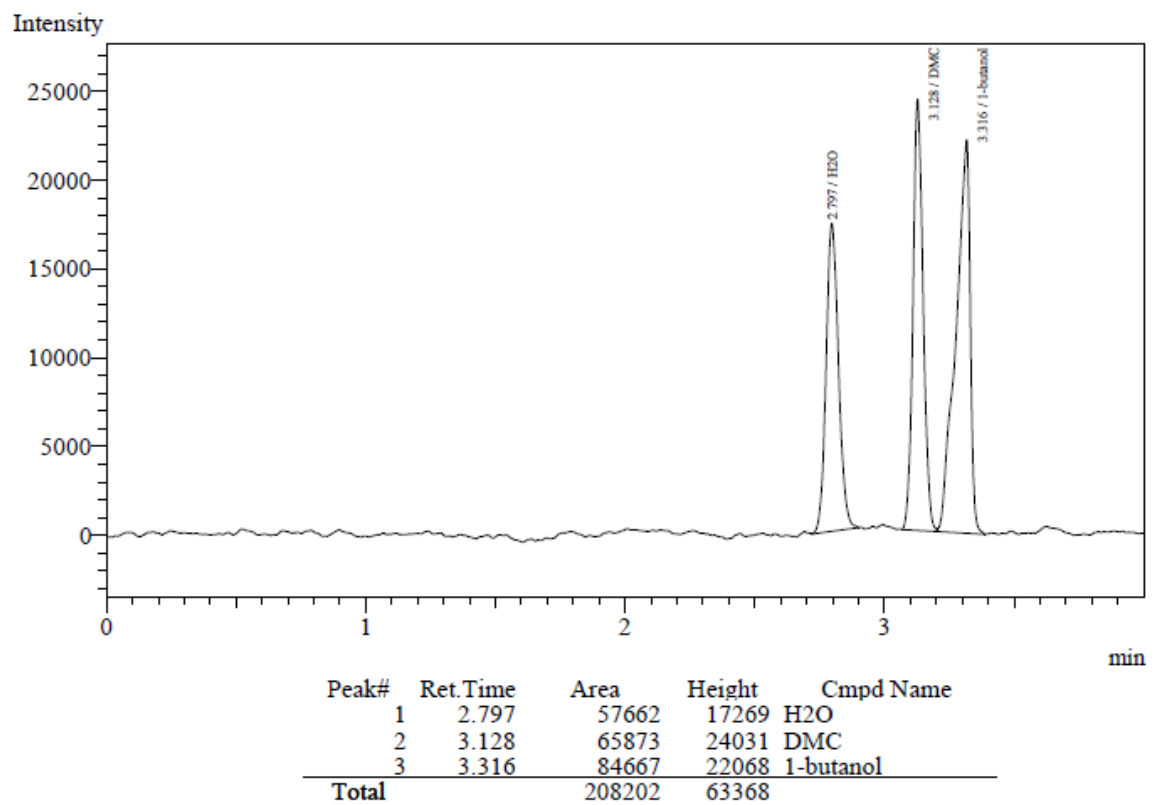


Gambar A.1. Kurva Kalibrasi DMC

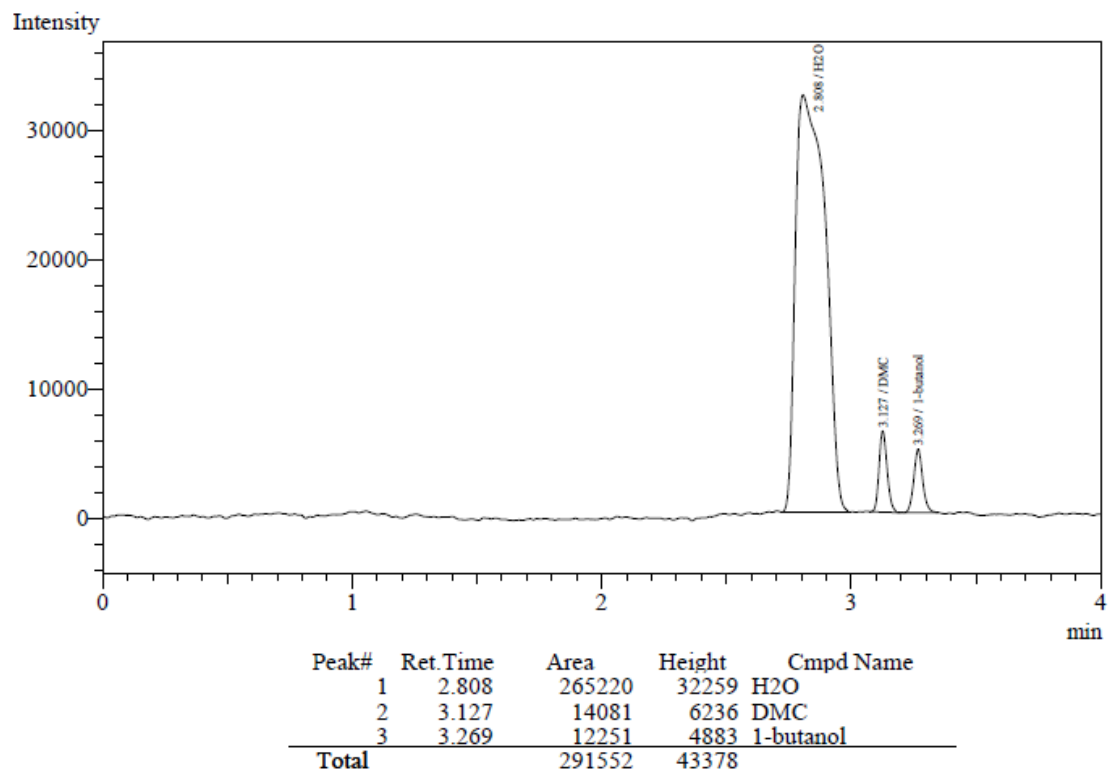
b. Perhitungan Komposisi Eksperimen

- Menginjeksikan sampel fase organik dan aqueous ke dalam Gas Chromatography sebanyak 1 μL masing-masing minimal sebanyak 3 kali.
- Dari hasil analisa Gas Chromatography didapatkan luas area masing-masing komponen.
- Mensubstitusi fraksi area masing-masing komponen ke persamaan regresi hasil dari kalibrasi untuk mendapatkan fraksi mol masing-masing komponen.

Contoh hasil analisa GC system DMC + 1-butanol + H_2O pada 303.15 K dapat dilihat pada gambar A.2 dan A.3, sedangkan perhitungan komposisi untuk Sistem DMC + 1-butanol + H_2O pada 303.15 K dapat dilihat pada Tabel A.2.



Gambar A.2. Hasil Analisa Sistem DMC + 1-butanol + H₂O 303.15 Fase Atas



Gambar A.3. Hasil Analisa Sistem DMC + 1-butanol + H₂O 303.15 Fase Bawah

Tabel A.2. Hasil Perhitungan Komposisi DMC + 1-butanol + H₂O pada 303.15 K

303.15					Mole			Mole Frac		
Sample	Run	DMC	1-butanol	H ₂ O	DMC	1-butanol	H ₂ O	DMC	1-butanol	H ₂ O
1A	1	99809.3	60131.1	46528.2	4.087991	1.197812	3.872657	0.446362	0.130787	0.42285
	2	105908.2	62167.6	48891.3	4.476569	1.275228	4.111343	0.453869	0.129292	0.416839
	3	96425.1	57730.1	43921.7	3.876484	1.109099	3.614916	0.450728	0.128957	0.420315
	4	93089.5	57660.8	42084.1	3.671144	1.10658	3.436622	0.446919	0.134713	0.418368
	5	89435.4	53863.8	38896.7	3.450001	0.97224	3.133901	0.456582	0.128669	0.414749
	6	101588.7	59633.5	45250.8	4.200413	1.179197	3.745626	0.460307	0.129224	0.410469
	7	96151.6	57614	41642.2	3.859527	1.10488	3.394162	0.461745	0.132185	0.40607
1B	1	15556.2	8678	278536.3	0.248972	0.021725	54.15694	0.004574	0.000399	0.995026
	2	15864.4	10727.6	266242	0.255722	0.035268	50.4603	0.005039	0.000695	0.994266
	3	14243.8	7832.3	267608	0.220991	0.017057	50.87007	0.004324	0.000334	0.995342
	4	15719.3	12317.3	276028.4	0.252536	0.047921	53.40177	0.004703	0.000892	0.994405
	5	15076	8499.1	264362.6	0.23859	0.020693	49.89713	0.004757	0.000413	0.994831
	6	15955.6	9838.3	269302.2	0.257733	0.029006	51.37873	0.004988	0.000561	0.99445
2A	1	60620.1	80050.3	52926.2	1.87563	2.033612	4.530196	0.222246	0.240965	0.536789
	2	62788.6	79823	54014.8	1.982065	2.023156	4.645693	0.229116	0.233866	0.537018
	3	61260.1	81254.8	55303.4	1.906814	2.089342	4.783801	0.217178	0.237967	0.544855
	4	61882.1	80198.1	54805.1	1.937305	2.040421	4.730215	0.222476	0.234317	0.543207
	5	84666.7	65873.1	57662.2	3.167811	1.421046	5.040565	0.328972	0.147573	0.523455
	6	61343.2	84271.6	53742.7	1.910877	2.231255	4.616724	0.218165	0.254743	0.527092
2B	1	14767.3	11840.7	265742.8	0.232004	0.043932	50.31064	0.004586	0.000868	0.994545
	2	14081.4	12251.1	265220.2	0.217615	0.047357	50.15402	0.004316	0.000939	0.994745
	3	15063.6	12006.4	263599.7	0.238325	0.0453	49.66873	0.004771	0.000907	0.994322
	4	14014.9	12134.4	269010.7	0.216238	0.046371	51.29117	0.004194	0.000899	0.994906
3A	1	109042	49197.5	36670.3	4.679609	0.817296	2.927252	0.555499	0.097018	0.347483
	2	109540.1	50307.2	36931.6	4.712077	0.853103	2.951304	0.553289	0.100171	0.34654
	3	109269	49067	36013.9	4.694399	0.813129	2.867064	0.560553	0.097095	0.342353
	4	112772.8	51363.2	37877.2	4.92402	0.887786	3.038791	0.556349	0.100308	0.343343
3B	1	17511.4	7811.5	280957.2	0.292941	0.016949	54.88603	0.005307	0.000307	0.994386
	2	16758.6	9057	281181.4	0.27569	0.023992	54.95355	0.00499	0.000434	0.994576
	3	14742.8	7582.8	277571.4	0.231484	0.015783	53.86637	0.004278	0.000292	0.995431
	4	16645.6	7566.1	273670.4	0.273136	0.015699	52.69205	0.005155	0.000296	0.994548
4A	1	128212.3	39325.8	28884	5.960637	0.528717	2.234148	0.683285	0.060608	0.256107
	2	134831.9	40906.8	31075.6	6.414099	0.571204	2.424719	0.681624	0.060702	0.257674
	3	132707.8	40937.9	29936.6	6.268174	0.572054	2.325248	0.68389	0.062414	0.253696
	4	130443	39997.1	29458.7	6.112997	0.546578	2.283789	0.683523	0.061116	0.255361
4B	1	16019.2	5880.4	280173.7	0.259138	0.008356	54.65007	0.004719	0.000152	0.995129
	2	16709.8	5244.3	272864.5	0.274586	0.006151	52.44958	0.005207	0.000117	0.994676
	3	16703.6	4100.3	281834.8	0.274446	0.002973	55.15032	0.004951	5.36E-05	0.994995
	4	17134.4	6514.5	278061.7	0.284252	0.010864	54.01402	0.005234	0.0002	0.994566
5A	1	64264.9	78446.2	54039.6	2.055769	1.960239	4.648337	0.237268	0.226242	0.53649
	2	63563.9	79997.8	53338	2.020647	2.031195	4.573761	0.234262	0.235484	0.530254

	3	65728.1	83029.6	54900.7	2.129793	2.172433	4.740478	0.235526	0.240241	0.524232
	4	64179.6	84109.3	54706	2.051483	2.223537	4.719586	0.228079	0.247208	0.524713
	5	69002.2	83952.5	56484.4	2.298857	2.21609	4.911714	0.243868	0.235087	0.521045
5B	1	17315.7	14577.8	268470.5	0.288418	0.069101	51.12896	0.005602	0.001342	0.993056
	2	16179.4	12869.1	269616	0.262691	0.052748	51.47299	0.005072	0.001019	0.993909
	3	15831	13259.7	277984	0.254987	0.056299	53.99062	0.004696	0.001037	0.994267
	4	13928.6	14161.7	270078	0.214456	0.064924	51.6118	0.004133	0.001251	0.994616
6A	1	28108.1	182.5	300173.3	0.577121	0.000151	60.65164	0.009426	2.47E-06	0.990572
	2	28426.5	150.9	298807.1	0.586818	0.000127	60.24429	0.009647	2.08E-06	0.990351
	3	21254.2	32.6	300317.8	0.384597	2.89E-05	60.69469	0.006297	4.73E-07	0.993703
	4	23926.3	100.8	295184.3	0.455923	8.67E-05	59.16152	0.007647	1.45E-06	0.992351
6B	1	197912.6	596.3	10851.4	10.66998	0.000395	0.785649	0.931386	3.44E-05	0.06858
	2	190373.2	1448.2	12187.1	10.19097	0.000467	0.886334	0.919948	4.22E-05	0.08001
	3	203075.1	579.6	14173.5	10.98931	0.000387	1.037856	0.913678	3.22E-05	0.08629
	4	203659.3	671.9	13903.1	11.02496	0.000424	1.017102	0.915505	3.52E-05	0.084459
7A	1	348.1	162407	57098.7	0.003529	6.618529	4.978757	0.000304	0.570523	0.429173
	2	3820	157631.4	47029.8	0.043987	6.333842	3.922919	0.00427	0.614891	0.380838
	3	572.4	161843.5	46011.1	0.005855	6.584981	3.821067	0.000562	0.632447	0.36699
	4	3551	162498.4	48356	0.040514	6.62397	4.056852	0.003779	0.617831	0.378391
7B	1	124.9	17224.3	305795.1	0.001255	0.098578	62.32102	2.01E-05	0.001579	0.998401
	2	250.8	19202.3	317572.7	0.002533	0.12385	65.77168	3.84E-05	0.001879	0.998082
	3	800.4	15193.6	284483.8	0.00826	0.075513	55.94788	0.000147	0.001348	0.998505
	4	844.9	17032.6	296139.1	0.008734	0.096276	59.44723	0.000147	0.001617	0.998237
8A	1	13000.2	4840.7	288771	0.195627	0.004914	57.23748	0.003406	8.56E-05	0.996509
	2	14282	4886.1	292261.6	0.221788	0.005047	58.28566	0.00379	8.63E-05	0.996123
	3	13751.2	7700.9	282171.3	0.21081	0.01638	55.25165	0.0038	0.000295	0.995905
	4	14519.5	4765.8	287781	0.226767	0.004699	56.93987	0.003966	8.22E-05	0.995951
8B	1	152558.8	32892.4	26847.6	7.639649	0.37125	2.060116	0.758578	0.036863	0.204559
	2	162024.4	33248.8	29343.7	8.292902	0.379311	2.273837	0.757616	0.034653	0.207731
	3	160453.5	32560.1	28285.7	8.18483	0.363805	2.182716	0.762703	0.033901	0.203396
	4	161948.7	34399.7	27464.9	8.287698	0.40588	2.112566	0.766943	0.03756	0.195497

3. Perhitungan Ketidakpastian Pengukuran Tekanan

Perhitungan Ketidakpastian Pengukuran Tekanan $u(P)$ dilakukan menggunakan persamaan 3.1 dan 3.2. Dari Tabel A.3 dapat dilihat bahwa nilai $u(P) = \pm 0.3 \text{ mmHg}$

Tabel A.3. Perhitungan Ketidakpastian Pengukuran Tekanan

Data No	P (mmHg)	(P-P) ²	Standard Deviation (mmHg)	Standard Uncertainty (mmHg)
1	754	3.24	1.38444	0.27689
2	757	1.44		
3	757	1.44		
4	755	0.64		
5	755	0.64		
6	757	1.44		
7	754	3.24		
8	756	0.04		
9	755	0.64		
10	755	0.64		
11	758	4.84		
12	758	4.84		
13	756	0.04		
14	756	0.04		
15	755	0.64		
16	755	0.64		
17	754	3.24		
18	754	3.24		
19	757	1.44		
20	754	3.24		
21	758	4.84		
22	758	4.84		
23	756	0.04		
24	756	0.04		
25	755	0.64		
Average	755.8			

4. Perhitungan Ketidakpastian Analisa Komposisi

Ketidakpastian Hasil Analisa Komposisi $u(x)$ dilakukan menggunakan persamaan 3.1 dan 3.2. Untuk contoh perhitungan digunakan sistem DMC + 1-butanol + H₂O pada 303.15 K. Dari Tabel A.4 diperoleh bahwa nilai rata-rata dari standard uncertainty $u(x) = \pm 0.0014$

Tabel A.4. Perhitungan $u(x)$ Sistem DMC + 1-butanol + H₂O pada 303.15 K

303.15 K		Mole frac			(xi-x)			Standard Deviation			Standard Uncertainty		
Sample	Run	DMC	1-butanol	H2O	DMC	1-butanol	H2O	DMC	1-butanol	H2O	DMC	1-butanol	H2O
1A	1	0.453869	0.129292	0.416839	2.02585E-08	1.02019E-07	2.13201E-07	0.00293	0.000312	0.002812	0.001692	0.000180134	0.001623
	2	0.450728	0.128957	0.420315	8.99056E-06	2.36377E-10	9.083E-06						
	3	0.456582	0.128669	0.414749	8.15727E-06	9.24342E-08	6.51303E-06						
1B	1	0.004574	0.000399	0.995026	3.49932E-09	1.50538E-10	7.24174E-12	0.000107	1.17E-05	0.0002	6.17E-05	6.77996E-06	0.000115
	2	0.004757	0.000413	0.994831	1.52286E-08	1.28755E-12	3.94636E-08						
	3	0.004569	0.000423	0.995231	4.12796E-09	1.23982E-10	4.054E-08						
2A	1	0.222246	0.240965	0.536789	5.60148E-06	2.09985E-05	4.90918E-06	0.003902	0.003975	0.003641	0.002253	0.002294904	0.002102
	2	0.229116	0.233866	0.537018	2.02831E-05	6.33418E-06	3.94774E-06						
	3	0.222476	0.234317	0.543207	4.56646E-06	4.26684E-06	1.76615E-05						
2B	1	0.004586	0.000868	0.994545	4.86916E-08	1.15204E-09	3.48643E-08	0.000201	3.55E-05	0.000181	0.000116	2.0496E-05	0.000104
	2	0.004316	0.000939	0.994745	2.44765E-09	1.35986E-09	1.58695E-10						
	3	0.004194	0.000899	0.994906	2.93053E-08	8.61171E-12	3.03186E-08						
3A	1	0.555499	0.097018	0.347483	2.05421E-07	4.61186E-06	2.87062E-06	0.00158	0.001861	0.00217	0.000912	0.001074492	0.001253
	2	0.553289	0.100171	0.34654	3.08571E-06	1.01038E-06	5.64665E-07						
	3	0.556349	0.100308	0.343343	1.69881E-06	1.30496E-06	5.9816E-06						

3B	1	0.005307	0.000307	0.994386	2.45072E-08	1.5058E-09	1.38634E-08	0.000159	7.67E-05	0.000103	9.17E-05	4.42862E-05	5.94E-05
	2	0.00499	0.000434	0.994576	2.59743E-08	7.8066E-09	5.30137E-09						
	3	0.005155	0.000296	0.994548	2.1323E-11	2.45523E-09	2.01894E-09						
4A	1	0.683285	0.060608	0.256107	7.89884E-08	5.94334E-07	1.10666E-06	0.000305	0.000931	0.001234	0.000176	0.000537671	0.000713
	2	0.68389	0.062414	0.253696	1.04807E-07	1.07063E-06	1.84538E-06						
	3	0.683523	0.061116	0.255361	1.82243E-09	6.95798E-08	9.39237E-08						
4B	1	0.005207	0.000117	0.994676	5.84476E-09	4.60141E-11	4.85358E-09	0.000156	7.34E-05	0.000223	9.01E-05	4.23991E-05	0.000129
	2	0.004951	5.36E-05	0.994995	3.22192E-08	4.8735E-09	6.21542E-08						
	3	0.005234	0.0002	0.994566	1.06185E-08	5.86661E-09	3.22705E-08						
5A	1	0.237268	0.226242	0.53649	2.50442E-06	6.00197E-05	3.80036E-05	0.001509	0.007118	0.006129	0.000871	0.00410984	0.003539
	2	0.234262	0.235484	0.530254	2.02641E-06	2.23521E-06	5.11815E-09						
	3	0.235526	0.240241	0.524232	2.52859E-08	3.90897E-05	3.71266E-05						
5B	1	0.005072	0.001019	0.993909	1.925E-07	6.99337E-09	1.26112E-07	0.000473	0.000129	0.000353	0.000273	7.46865E-05	0.000204
	2	0.004696	0.001037	0.994267	3.85503E-09	4.27382E-09	1.07947E-11						
	3	0.004133	0.001251	0.994616	2.50838E-07	2.22012E-08	1.23789E-07						
6A	1	0.009426	2.47E-06	0.990572	2.69406E-07	2.15818E-13	2.69888E-07	0.001096	5.11E-07	0.001096	0.000633	2.94892E-07	0.000633
	2	0.009647	2.08E-06	0.990351	5.47711E-07	6.78843E-15	5.47833E-07						
	3	0.007647	1.45E-06	0.992351	1.58538E-06	2.99159E-13	1.58676E-06						
6B	1	0.919948	4.22E-05	0.08001	1.27499E-05	3.17125E-11	1.27902E-05	0.003224	5.11E-06	0.00323	0.001862	2.94837E-06	0.001865
	2	0.913678	3.22E-05	0.08629	7.28487E-06	1.87522E-11	7.30826E-06						
	3	0.915505	3.52E-05	0.084459	7.59782E-07	1.6926E-12	7.62052E-07						
7A	1	0.003042	0.570523	0.429173	4.28689E-07	0.000933845	0.00109158	0.000618	0.026506	0.028639	0.000357	0.015302982	0.016535
	2	0.00427	0.614891	0.380838	3.28454E-07	0.000190711	0.000233957						
	3	0.003779	0.617831	0.378391	6.66421E-09	0.000280531	0.000314829						
7B	1	0.000201	0.001579	0.998401	1.29867E-09	4.18929E-09	3.95764E-10	3.12E-05	0.000146	0.000135	1.8E-05	8.41222E-05	7.81E-05
	2	0.000147	0.001348	0.998505	3.11263E-10	2.78399E-08	1.54176E-08						
	3	0.000147	0.001617	0.998237	3.38358E-10	1.04301E-08	2.07537E-08						

8A	1	0.00379	8.63E-05	0.996123	3.81819E-09	4.66564E-09	1.69252E-08	9.9E-05	0.000122	0.000115	5.72E-05	7.03525E-05	6.64E-05
	2	0.0038	0.000295	0.995905	2.7468E-09	1.97924E-08	7.79254E-09						
	3	0.003966	8.22E-05	0.995951	1.3042E-08	5.23884E-09	1.74905E-09						
8B	1	0.758578	0.036863	0.204559	1.11148E-06	2.97273E-06	4.48756E-07	0.002702	0.00154	0.002244	0.00156	0.000888965	0.001295
	2	0.757616	0.034653	0.207731	4.06507E-06	2.36463E-07	6.26239E-06						
	3	0.762703	0.033901	0.203396	9.42778E-06	1.53236E-06	3.35836E-06						

BAB 5

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan perhitungan yang telah dilakukan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Peralatan dan Metode pengukuran kesetimbangan cair-cair yang dirancang pada penelitian ini telah divalidasi dan dapat digunakan untuk mengukur kesetimbangan cair-cair secara akurat.
2. Telah diperoleh kesetimbangan cair-cair sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O) pada temperatur 303.15-313.15 K dan tekanan atmosferik. *Phase behavior* untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) dan (DMC + Isobutanol + H₂O) termasuk Treybal Tipe II sedangkan sistem (DMC + Tert-butanol + H₂O) termasuk Treybal Tipe I.
3. Pada range temperatur eksperimen, temperatur memiliki pengaruh kecil (tidak signifikan) terhadap komposisi kesetimbangan dalam sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O), namun untuk sistem (DMC + Isobutanol + H₂O) terdapat pengaruh yang cukup signifikan.
4. Model NRTL dan UNIQUAC mampu merepresentasikan dengan baik sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O). Dimana Sistem (DMC + 1-butanol + H₂O) menghasilkan RMSD sebesar 0.8 dan 0.9 %, sistem (DMC + 2-butanol + H₂O) menghasilkan RMSD sebesar 0.5 dan 0.6 %, sistem (DMC + Isobutanol + H₂O) menghasilkan RMSD sebesar 1.5 dan 1.1 %, sedangkan sistem (DMC + Tert-butanol + H₂O) menghasilkan RMSD sebesar 1.4 dan 1.3 % untuk persamaan NRTL dan UNIQUAC.

5. Prediksi menggunakan parameter biner kesetimbangan uap-cair (VLE) dan kesetimbangan cair-cair (LLE) menghasilkan nilai RMSD sebesar 5.5, 5.3, 6.4 dan 6.9% untuk sistem (DMC + 1-butanol + H₂O), (DMC + 2-butanol + H₂O), (DMC + Isobutanol + H₂O) dan (DMC + Tert-butanol + H₂O).

DAFTAR PUSTAKA

- Abrams, S. and Prausnitz, J. M. (1975), "Statistical Thermodynamic of Liquid Mixtures: A new Expression for The Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", *AIChE*, Vol. 21, hal. 116-128.
- Advance Motor Fuels. (2011), *Fuel Butanol Properties*. Tersedia di http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/butanol/properties.
- Anderson, S.T. dan Elzinga. A. (2014), "A ban on one is a boon for the other: Strict gasoline content rules and implicit ethanol blending mandates", *Journal of Environmental Economics and Management*, Vol. 67, hal. 258-273.
- Bachman, I. (1940), "Tie Lines in Ternary Liquid Systems", *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition* Vol. 12, hal. 38-39.
- Bozdag, O. dan Lamb, J.A. (1983), "Dependence of the mutual solubilities of (2-butanol + water) upon pressure and temperature", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 15, hal. 165-171.
- Brown, T.F. (1946), "Distribution in Hydrocarbon-Solvent System", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 40, No. 1, hal 103-106.
- Chen, Y., Wang, H. dan Wang, C. (2011), "Experimental Measurements and Correlations of Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary and Quaternary Mixtures Formed by Dialkyl Carbonates at T = 298.15 K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 56, hal. 929-935.
- Choi, J.C., Kohno, K., Ohshima, Y., Yasuda, H. dan Sakakura, T. (2008), "Tin- or titanium-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol: Large promotion by a small amount of triflate salts", *Catalysis Communications*, Vol. 9, hal. 1630–1633.
- Dortmund Data Bank Software Package (DDBSP), via Aspen v27.0, Software and Separation Technology GmbH. <http://www.ddbst.de>.
- Fredenslund, A., Gmehling, J., dan Rasmussen, P. (1977), *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*. Elsevier.
- Fredenslund, A., Jones, R.L., dan Prausnitz, J.M. (1975), "Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures", *AIChE J.*, 21, 1086-1099.

- Gouli, S., Serdari A., Lois E. and Stournas S. (1997), "Road Fuel Substitutes Derived from Biomass", *1st European Conference on Clean Cars*, Athens, Greece, hal. 78-79.
- Hwang, I.C., Park, S.J., Han, K.J. dan In, S.J. (2012), "Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems of Dimethyl Carbonate + C₁-C₄ Alcohols + Water at 298.15 K and Atmospheric Pressure". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, hal. 499-503.
- Jafari, H., Idris, M.H., Ourdjini, A., Rahimi, H. dan Ghobadian, B. (2010), "Effect of ethanol as gasoline additive on vehicle fuel delivery system corrosion", *Materials and Corrosion*, Vol. 61, No. 5, hal. 432-440.
- Jin, C., Yao, M., Liu, H., Lee, C.-f.F. dan Ji, J. (2011), "Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 15, 4080-4106.
- Kiatkittipong, W., Thipsunet, P., Goto, S., Chaisuk, C., Praserttham, P. dan Assabumrungrat, S. (2008), "Simultaneous enhancement of ethanol supplement in gasoline and its quality improvement", *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, hal 1365-1370.
- Kyriakides, A., Dimas, V., Lymperopoulou, E., Karonis, D. dan Lois, E. (2013), "Evaluation of gasoline-ethanol-water ternary mixtures used as a fuel for an Otto engine", *Fuel*, Vol. 108, hal. 208-215.
- Lewis, SR.; Hawley's Condensed Chemical Dictionary 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA, 1997.
- Li, D., Fang, W., Xing, Y., Guo, Y. dan Lin, R. (2009), "Effects of Dimethyl or Diethyl Carbonate as an Additive on Volatility and Flash Point of an Aviation Fuel", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, hal. 1193-1201.
- Moriyoshi, T., Aoki, Y. dan Hirofumi, K. (1977), "Mutual solubility of i-butanol + water under high pressure", *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 9, hal. 495-502.
- Nasrollahi, F., Roodpeyma, S. dan Vakili-Nezhaad, G.R. (2009), "Liquid-liquid equilibrium calculations for methanol-gasoline blends using continuous thermodynamics", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 284, hal. 1-9.
- Novak, J.P, Matous, J. dan Pick, J., (1987), *Liquid-Liquid Equilibria*, Elsevier, New York.

- Okamoto, K., Hiramatsu, M., Hino, Tomonori., Otake, T., Okamoto, T., Miyamoto, H., Honma, M. dan Watanabe, N. (2015), *Evaporation characteristics of ETBE-blended gasoline*, Vol. 287, hal 151-161.
- Othmer, D.F dan Tobias, P.E. (1942), "Tie Line Correlation", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 34, No. 6, hal. 693-696.
- Pacheco, M.A. dan Marshall, C.L. (1997)," Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive", *Energy & Fuels*, Vol. 11, hal. 2-29.
- Peng, C., Lewis, K.C. dan Stein, F.P. (1996), "Water Solubilities in Blends of Gasoline and Oxygenates", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 116, hal. 437-444.
- Pereiro, A. B., Rodriguez, A., Canosa, J. dan Tojo, J. (2005), "VLE of the binary systems (dimethyl carbonate with 2-propanol or 2-butanol) and (diethyl carbonate with methylcyclohexane) at 101.3 kPa", *J. Chem. Thermodyn*, Vol. 37, hal. 249-257
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., dan O'Connell, J.P. (2001), *The Properties of Gases and Liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, USA.
- Renon, H. dan Prausnitz, J.M. (1968)," Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", *AIChE*, Vol. 14, hal. 135-144.
- Rodriguez, A., Canosa, J., Dominguez, A. dan Tojo, J. (2002), "Vapour-liquid equilibria of dimethyl carbonate with linear alcohols and estimation of interaction parameters for the UNIFAC and ASOG method", *Fluid Phase Equilib*, Vol. 201, hal. 187-201.
- Rounce, P., Tsolakis, A., Leung, P. dan York, A.P.E. (2010), "A Comparison of Diesel and Biodiesel Emissions Using Dimethyl Carbonate as an Oxygenated Additive", *Energy Fuels*, Vol. 24, hal. 4812-4819.
- Silva, R.D., Cataluna, R., Menezes, E.W.D., Samios, D. dan Piatnicki C.M.S. (2005), "Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline", *Fuel*, Vol. 84, hal. 951-959.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbot, M. M. (2001). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Sixth Edition*. Singapore: McGraw-Hill.
- Stephenson, R. dan Stuart, J, "Mutual binary solubilities : water-alcohols and water-esters", *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 31, hal. 56-70.

- Torre, J.D., Cháfer, A., Berna, A. dan Muñoz, R. (2006), “Liquid-Liquid Equilibria of the System Dimethyl Carbonate + Methanol + Water at Different Temperatures”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 247, hal. 40-46.
- Tundo, P. dan Selva, Maurizio. (2002). “The Chemistry of Dimethyl Carbonate”, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 35, hal 706-716.
- Varol, Y., Oner, C., Oztop, H.F. dan Altun, S. (2014), “Comparison of methanol, ethanol or n-butanol blending with unleaded gasoline on exhaust emissions of an SI Engine”, *Energy Sources*, Vol. 36, hal. 938-948.
- Zeng, J., Chen, Y., Zhou, X. dan Wen, C. (2013), “Ternary (liquid+liquid) equilibria for (water + 1-propanol + dimethyl carbonate, or diethyl carbonate) systems at several temperatures”, *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 63, hal. 116-122.
- Zhang, G.D., Liu, H., Xia, X.X., Zhang, W.G. dan Fang, J.H. (2005), “Effects of dimethyl carbonate fuel additive on diesel engine performances”, *Proc. IMechE*, Vol. 219, hal. 897-903.
- Zhuang, Y. dan Hong, G. (2013), “Primary investigation to leveraging effect of using ethanol fuel on reducing gasoline fuel consumption”, *Fuel*, Vol. 105, hal. 425-431.

BIODATA PENULIS



Rizqy Romadhona Ginting, yang akrab disapa Rizqy, adalah anak pertama dari dua bersaudara yang terlahir dari pasangan Nolong Ginting dan Mustika. Penulis lahir di Samarinda pada 2 Januari 1990. Penulis tumbuh besar di Kota Samarinda dan menempuh pendidikan formal di SDN 020 Loa Duri Ilir (2001), SMPN 2 Samarinda (2004) dan SMAN 10 Samarinda (2007). Penulis Lulus dari Program Studi Sarjana (S-1) di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS pada tahun (2011) dengan menyelesaikan Tugas Akhir di Laboratorium Termodinamika dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. dan Ir. Winarsih. Penulis telah menyelesaikan Tugas Pra Desain Pabrik dengan judul **"Floating LNG"** dan Skripsi dengan judul **"Desulfurisasi Residu Oil dengan Metode Oxidative"**. Pada tahun 2014 penulis melanjutkan Program Studi Magister (S-2) di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dengan pendanaan penuh dari Beasiswa Pendidikan Indonesia LPDP. Penulis menyelesaikan Tesis dengan judul **"Pengukuran dan Korelasi Keseimbangan Cair-Cair Sistem Ternary Dimethyl Carbonate + Butanol + H₂O pada 303.15-313.15 K dan Tekanan Atmosferik"** di Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia ITS dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. Untuk melakukan korespondensi, penulis dapat dihubungi melalui alamat email berikut ini : rizqy.ginting@yahoo.com dan rizqy.ginting@gmail.com.